

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 ottobre 1907.

~~~~~

**Chimica.** — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. V. Acido prussico (Costituzione).* Nota del Corrispondente A. PERATONER e del dott. F. CARLO PALAZZO.

A proposito della struttura dell'acido prussico noi abbiamo precedentemente asserito che ben si potrebbe adottare la formula iso-cianidrica di Nef,  $C \equiv N.H$ , se l'esperienza di eterificazione più volte citata, di v. Pechmann, non costituisse invece un argomento decisivo per la struttura nitrilica. Quale interpretazione dovremmo dare allora alle esperienze sopra descritte, nelle quali prendono origine tanto la metil-carbilammia, quanto l'aceto-nitrile?

Sin dalle prime pagine della precedente Nota abbiamo manifestato anticipatamente la convinzione che i risultati inattesi della nostra ricerca debbano riferirsi ad una struttura dell'acido prussico che non può essere la normale, e le ragioni di questo convincimento, per quanto accennate di sfuggita, non han potuto restare inosservate. Tuttavia la costante presenza dell'aceto-nitrile nel prodotto di reazione ci obbliga a giustificare più da vicino la nostra conclusione, tanto più che i fautori dell'ipotesi della tautomeria potrebbero scorgere nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute.

Ma prima di iniziare questa discussione, ed anzi coll'intento di facilitarla, non ci sembra inopportuno delineare con un rapido esame critico lo stato attuale della questione sulla struttura dell'acido prussico; difatti, benchè le nostre esperienze su tale acido siano state intraprese da un punto di vista

che non era quello d'indagarne la struttura, pur nondimeno si collegano a tale quistione assai intimamente e vi portano un contributo che potrà meglio valutarsi allorchè si conosca esattamente fino a qual punto la quistione stessa può dirsi risolta. Forse qualcuno si meraviglierà di sentire che ancora oggi si discute della struttura dell'acido prussico, senonchè la sorpresa può dipendere in tal caso solo dal fatto che alla struttura di questa sostanza si riannodano importanti concetti teoretici e metodi di ricerca speciali (bivalenza del carbonio, teoria delle addizioni, salificazione dei pseudo-acidi, tautomeria, metodi fisico-chimici di ricerca); allora si comprende subito come i fautori di tali concetti e di tali metodi, preoccupati più che altro di vederne allargate le basi sperimentali, si sorprendano di non trovare adottate senz'altro la struttura (o le strutture) che è più consona con le proprie vedute.

Non è difficile perciò, dando uno sguardo critico alla letteratura, mettere in evidenza il disaccordo veramente notevole che si trova a questo riguardo negli autori.

#### SGUARDO CRITICO ALLA LETTERATURA.

Gautier che per il primo ottenne l'acido prussico anidro in tale stato di purezza da essere conservabile, ed a cui dobbiamo uno studio assai accurato delle sue proprietà fisiche, adottò 38 anni or sono la formula nitrilica  $H-C\equiv N$  e considerò l'acido in parola come il capolista della serie dei nitrili <sup>(1)</sup>. Ciò non gl'impedì per altro di riguardare i cianuri come sali dell'acido isocianidrico non conosciuto. In seguito non sono mancati, come osserva R. Kieseritzky <sup>(2)</sup>, dei dati di fatto che contraddicono la struttura di formo-nitrile lasciando supporre l'unione dell'idrogeno all'azoto, ed anzi, secondo questo autore, le proprietà dell'idrogeno immedico nell'acido prussico *saltano agli occhi senz'altro*.

Osserviamo però a questo riguardo che in favore della forma isocianica, ancora prima delle proprietà immediche dell'idrogeno, va preso in considerazione un altro fatto più interessante, che risulta in modo netto e tanto originale dai lavori di Nef <sup>(3)</sup>, la bivalenza dell'atomo di carbonio. Nef non ha fornito solo una dimostrazione ineccepibile della forma isocianica dei prussati  $Me.N\equiv C$ , ma studiando l'acido prussico stesso sotto punti di vista analoghi, egli ottenne un'intera serie di risultati che « si possono spiegare solo con la formula iso-cianidrica ».

Non per ciò la struttura di formo-nitrile perdette i suoi fautori, chè anzi nelle nostre scuole essa viene generalmente adottata, e di questa ten-

<sup>(1)</sup> Ann. chim. phys. (4) 17, 112-122 (1869).

<sup>(2)</sup> Zeitschrift f. phys. Ch., 28, 385 (1899).

<sup>(3)</sup> Annalen der Chemie, 287, 265 (1895).



denza, diremo così conservatrice, possiamo vedere oggi un chiaro interprete in Wade (1).

Sorprendente è però la diversità del concetto che si formano i vari autori del debolissimo grado di acidità posseduto dall'acido prussico in confronto con un acido che abbia la struttura da loro scartata; in fondo questo debolissimo grado di acidità viene, da parti diverse, messo in buon rapporto ora con l'una ed ora con l'altra delle due formule.

Così Ostwald (2), dati i valori estremamente bassi avuti per la conduttività elettrica, rimase indeciso fra le due strutture, pur avendo ritenuto in base ad essi che la costituzione di imide dovesse apparire più evidente che non quella di « azoto-metano »  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Difatti, in quest'ultimo caso, non si comprenderebbe come l'acidità dell'idrogeno solforato  $\text{H}-\text{S}-\text{H}$  possa venire esaltata al notevole valore che si osserva sull'acido tio-cianico  $\text{H.S-CN}$  se l'influenza acidificante del gruppo  $-\text{CN}$  fosse tanto piccola; epperò la notevolissima differenza fra le costanti d'affinità dei due acidi, prussico e tio-cianico, sarebbe piuttosto da mettersi in rapporto con una struttura isocianidrica del primo,  $\text{C}=\text{N.H}$ .

D'altra parte Wade asserisce di recente che la dimostrazione (d'indole fisica) più importante in favore della struttura nitrilica dell'acido prussico sia precisamente quella ora cennata, da cui tuttavia Ostwald aveva dedotto che questo « non può contenere il radicale cianogeno normale fortemente negativo » (3).

Secondo questo autore la notevole differenza rilevata da Ostwald non dipenderebbe infatti dall'assenza del gruppo  $\text{CN}$  nell'acido prussico, ma invece dalla natura del radicale a cui esso è unito nell'acido tio-cianico, ed osserva però a questo proposito che il radicale triclورو-metile è infatti molto più negativo del ciano-gruppo e tuttavia, mentre introdotto nell'acido formico accresce enormemente l'acidità di questo ( $K$  per l'ac. formico = 0.0214,  $K$  per l'ac. triclورو-acetico = 120), non genera punto un acido allorchè si unisce ad un atomo d'idrogeno.

Ora l'argomento è a parer nostro ritorecibile: esso può valere solo nel caso in cui si consideri l'unione di uno stesso radicale con atomi o gruppi atomici diversi e indica allora che la presenza di un dato radicale nelle diverse molecole (p. es. il  $\text{CN}$  nell' $\text{HCN}$  e nell' $\text{HS.CN}$ ) influenza in modo diverso l'acidità di essa, secondo la natura degli altri atomi o gruppi ato-

(1) Journ. of the Chem. Soc., 81, 1596 (1902).

(2) Lehrbuch der allgem. Ch. 1887, 849.

(3) Con queste parole l'autore travisa un poco la conclusione di Ostwald il quale si era espresso solo in questi termini: « Seine Konstitution ist zur Zeit noch zweifelhaft; » « nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die Auffassung dieses Körpers als » « Kohlenstoffimid,  $\text{CNH}$ , näherliegend zu sein, als die als Stickstoffmethan,  $\text{HCN}$ , doch » « steht eine Entscheidung noch aus ».



mici con cui viene ad unirsi. Ma se conveniamo nella premessa, ovvia del resto, che il radicale triclورو-metile è molto più negativo del ciano-gruppo, si dovrebbe a nostro avviso venire piuttosto alla conseguenza opposta, e cioè: tanto meno può generarsi un acido dall'unione del ciano-gruppo con l'idrogeno, se già il triclورو-metile, molto più negativo, fornisce in tal caso un composto neutro!

Non è più soddisfacente poi l'accordo fra i vari autori circa l'importanza da attribuirsi a talune altre costanti fisiche, valori che vengono utilizzati indifferentemente dai fautori della forma iso-cianica e dai sostenitori della forma normale con ragionamenti non sempre rigorosi. Così Brühl <sup>(1)</sup> in base alle sue ricerche spettrometriche aveva concluso che l'acido è di struttura normale, avendo trovato infatti che il valore della rifrazione molecolare coincide con quello di un nitrile, mentre è molto più basso di quello che si calcola per un iso-cianuro della stessa composizione.

Alcuni anni dopo R. Kieseritzky <sup>(2)</sup>, avendo eseguito delle misure di forza elettromotrice, avendo determinato cioè la tensione dei joni di mercurio in una soluzione (titolata) di cianuro mercurico, è venuto alla conclusione che si tratti indiscutibilmente di un derivato immidico e conforta questa conclusione col fatto che l'acido prussico acquoso, nonostante sia un acido debole, scioglie assai rapidamente, e con un notevole sviluppo di calore, l'ossido giallo di mercurio. Sorprendente è però che mentre l'autore inneggia quasi ai metodi fisici per determinare la costituzione di alcuni composti, li getta d'altronde in un certo discredito, mostrandoci, senza volerlo, con quanta facilità gli stessi valori di alcune costanti fisiche potrebbero servire, se non utilizzati con prudenza, a confortare strutture fondamentalmente diverse, seppure non a sconvolgere talune delle nostre conoscenze meglio fondate. Infatti discutendo la conclusione sopra riferita di Brühl, egli osserva che qualora l'acido prussico sia veramente il capolista della serie nitrilica, quella conclusione è valida solo nel caso che ai nitrili spetti in realtà la struttura  $R-C\equiv N$ , chè « viceversa si può partire dall'acido prussico, e poichè « il suo comportamento col mercurio mostra che si ha da fare con un composto immidico, se ne può concludere che i nitrili non posseggono questa « formula (normale), ma, a somiglianza degli iso-nitrili, hanno essi pure « l'alchile legato all'azoto ».

Nei risultati dell'indagine fisico-chimica noi non troviamo dunque minore incertezza di quella che possono offrire i metodi puramente chimici, nè del resto il caso che ci occupa, dell'acido prussico, rimane isolato <sup>(3)</sup>,

<sup>(1)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch., 16, 512 (1895).

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

<sup>(3)</sup> Così ad es. Kieseritzky (Zeitschr. f. phys. Ch., 28, 422), avendo determinato la tensione dei joni di mercurio nelle soluzioni di nitrito mercurico, viene alla conclusione



ma, come sopra fu osservato, è appunto ciò che permette ai vari autori la interpretazione più consona alle proprie vedute, mentre non dovrebbero sembrare fuori luogo delle riserve. Così Wade, a cui è sfuggito forse il lavoro citato di Kieseritzky, accetta invece senz'altro le conclusioni di Brühl ed anzi, restando nel campo delle costanti fisiche dell'acido prussico, i cui valori dimostrano secondo lui, in modo decisivo, la struttura normale, fa rilevare che anche la costante dielettrica dell'acido, determinata da Schlundt, è tanto elevata quanto si aspetterebbe dai valori che essa assume nei primi termini della serie nitrilica, e che è similmente molto elevato il potere jonnizzante dell'acido per il joduro di potassio.

Finalmente noi potremmo osservare a Kieseritzky, in nome di Wade, che i risultati delle misure elettrometriche eseguite sul cianuro di mercurio hanno un valore indiscutibile per ciò che riguarda la costituzione di questo sale, ma non si possono, senza un certo arbitrio, estendere anche all'acido libero, dappoichè la forma iso-cianidrica dei cianuri non implica necessariamente una struttura analoga dell'acido prussico.

Ma potremmo d'altronde contrapporre alle costanti fisiche utilizzate da Wade, i risultati avuti recentemente da P. Lemoult <sup>(1)</sup> nello studio termico delle carbilammine, da cui risulterebbe senz'altro per l'acido prussico la struttura isocianidrica; e se ciò non facciamo è perchè dubitiamo noi stessi dell'importanza che si può concedere ai valori delle costanti fisiche allorchè si tratta di primi termini di serie omologhe. Non possiamo tacere cioè, a questo riguardo, i nostri dubbî sull'attendibilità dei valori che vengono calcolati per le costanti fisiche degli acidi cianidrico  $H-C\equiv N$  e isocianidrico  $C\equiv N.H$  da quelle dei nitrili e delle carbilammine. È vero che i composti  $H-C\equiv N$  e  $C\equiv N.H$  non differiscono dai cosiddetti omologhi  $H.CH_2.C\equiv N$  e  $C\equiv N.CH_2.H$  se non per quello stesso gruppo  $CH_2$  per cui l'aceto-nitrile e la carbilammina differiscono dal propio-nitrile  $H.CH_2.CH_2.C\equiv N$  e dall'etil-carbilammina  $C\equiv N.CH_2.CH_2.H$ ; tuttavia, allorchè si retrocede dall'aceto-nitrile al formo-nitrile, e dalla metil-carbilammina all'acido iso-cianidrico, una condizione di legami essenzialmente diversa viene a realizzarsi: nel formo-nitrile manca infatti quella *catena di atomi di carbonio* che è contenuta nei suoi omologhi, a partire dallo stesso aceto-nitrile, e così pure manca nell'acido iso-cianidrico  $C\equiv N.H$  quel *legame (semplice) fra azoto e carbonio* che pur sussiste nel passaggio dalla carbilammina etilica a quella metilica, con un  $CH_2$  di meno. L'esperienza stessa giustifica peraltro

---

che il metallo è attaccato all'azoto  $O_2N-hg$ ; H. Ley e H. Kissel (Berichte, 32, 1357) avendo determinato d'altra parte la conduttività elettrica dello stesso sale, vengono invece alla conclusione perfettamente opposta che devesi escludere un legame fra il mercurio e l'azoto e dichiarano di non poter essere d'accordo con Kieseritzky.

(1) Compt. rend., 143, 903 (1906).



i dubbî da noi espressi inquantochè è un fatto d'indole generale che *i primi termini di serie omologa mostrano notevoli divergenze dalla legge delle differenze costanti*. Anche Kieseritzky, riferendosi ai risultati di Eykman <sup>(1)</sup>, fa un'osservazione analoga a proposito della costante spettrometrica dell'acido prussico, e da questo punto di vista la sua critica alla conclusione di Brühl è certamente più felice che altrove, dappoichè per le considerazioni ora svolte è chiaro che la divergenza del valore avuto da Brühl da quello che si calcola teoricamente per un acido iso-cianidrico potrebbe attribuirsi soltanto al fatto che quest'ultimo valore è stato calcolato con un certo arbitrio.

Per una ragione quasi analoga si potrebbe forse attaccare nel concetto basilare anche il metodo col quale Wade ha creduto di risolvere il quesito della struttura dell'acido libero e che si fonda in buona parte sul confronto delle reazioni dell'acido prussico con quelle dei suoi alchil-derivati. A questo riguardo l'autore ripone la prova più decisiva contro la costituzione iso-cianica nel comportamento dell'acido col cianuro di argento, rilevando che esso, a differenza delle carbilammine, non scioglie affatto questo sale ed in ciò somiglia perfettamente ai nitrili che sono sprovvisti di questa attitudine. L'autore fa rilevare inoltre che « la stabilità dell'acido prussico rispetto all'ipoclorito d'etile ed al cloro, a  $-15^{\circ}$ , è in aperto contrasto con l'attività che mostra l'etilcarbilammina con gli stessi agenti alla stessa temperatura ».

Si può infatti osservare che le reazioni testè cennate, caratteristiche degli iso-nitrili, sono da attribuirsi al potere di addizione *eccezionalmente esaltato* del loro atomo di carbonio bivalente; quindi il solo fatto che esse mancino nell'acido prussico non può autorizzare ad escludere in esso la presenza di tale atomo. Se vi sono poi, d'altronde, ed in buon numero, altre reazioni nelle quali l'atomo di carbonio dell'acido prussico libero manifesta la sua bivalenza, come appunto Nef ha dimostrato <sup>(2)</sup>, le esperienze negative invocate da Wade in favore della formula nitrilica, non costituiscono più una obbiezione alla formula iso-cianica, chè anzi tutta la chimica dell'acido prussico messa in rapporto con quella degli iso-nitrili, riconferma allora quel dato di fatto che Nef trovò d'indole generalissima nelle sue geniali ricerche sul carbonio bivalente, e cioè che « un composto non saturo (con carbonio bivalente) forma tanto più facilmente dei prodotti di addizione, quanto più « è positiva la molecola » <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Rec. trav. chim., 12, 157, 268.

<sup>(2)</sup> Citiamo ad es. i risultati avuti da questo autore nell'azione dell'acido cloridrico sull'acido prussico ed alcool (in soluzione eterea), nonchè il comportamento dell'acido prussico con le aldeidi e coi chetoni: Ann. d. Ch., 287, 331, 350.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Ch., 270, 262 (1892); 287, 272 (1895).



Dal rapido esame critico che precede noi veniamo dunque alla conclusione che la formula iso-cianidrica dell'acido prussico può riuscire incolume dalle numerose obiezioni che le furon mosse da recente, astrazione fatta solo dal risultato riferito da v. Pechmann e che Wade non manca peraltro d'invocare in favore della formula nitrilica. Ma non perciò, come già si disse, i chimici cessano di prediligere o di ritenere dimostrata l'una formula piuttosto che l'altra; e così, mentre i fautori dell'ipotesi della tautomeria s'interessano appena alla quistione, oppure, scorgendovi un caso speciale, ritengono vani i tentativi diretti a risolverla in un solo senso, — coloro che negano come un'assurdità il fenomeno tautomerico si pronunziano recisamente per l'una o per l'altra, giudicando di poca importanza o tacendo affatto le ragioni avversarie. Così Brühl in base a una semplice determinazione spettrometrica verrebbe a togliere ogni valore al considerevole contributo sperimentale apportato da Nef in favore della forma iso-cianidrica, senza entrare a discutere il merito di esso: d'altra parte tanto Nef che Kieseritzky tacciono dell'esperienza di v. Pechmann e Wade infine tace anche lui dell'esperienza di Kieseritzky.

#### CENNO SULLA TAUTOMERIA AMMESSA NELL'ACIDO PRUSSICO.

Il fatto che nelle nostre esperienze si ricava pure aceto-nitrile non rimette la quistione negli stessi termini in cui essa sorgeva dalla letteratura quando si riteneva esatto il risultato di v. Pechmann; giacchè nelle nostre esperienze noi abbiamo avuto costantemente accanto all'aceto nitrile, ed in quantità preponderante, la metil-carbilammina. Si potrebbe essere indotti perciò a scorgere in questo fatto una buona dimostrazione dei fenomeni di tautomeria, anzi esso potrebbe costituire a prima vista un'argomento eccezionalmente favorevole alle vedute su questi fenomeni. Ma, come subito diremo, tale ipotesi merita appena, nel nostro caso, di esser presa in considerazione.

Non è nostro intendimento entrare in una discussione esauriente sopra un soggetto tanto irto di difficoltà qual'è quello della tautomeria, però non possiamo astenerci a tal riguardo dall'osservare con Nef<sup>(1)</sup> e con Kieseritzky<sup>(2)</sup> che questa ipotesi è in vera contraddizione con la chimica dei composti a struttura definita. Se non è lecito farsi delle molecole il concetto di sistemi rigidi, non sarebbe meno ingiustificato supporre in esse dei *mutamenti radicali, spontanei*, nel posto dei sostituenti e per conseguenza nella distribuzione dei legami; quale isomeria sarebbe più possibile in tal caso? Nè questa obiezione, sollevata per la prima volta da Nef, è l'unica difficoltà che incontra l'ipotesi della tautomeria; anche le conclusioni a cui essa porta

(1) L. c. 353.

(2) L. c. 411.



non si mostrano sempre accettabili. Così ad esempio, nelle condizioni ordinarie di temperatura le sostanze tautomere sarebbero per il maggior numero <sup>(1)</sup> non più delle sostanze uniche, bensì dei *miscugli di forme isomere*. Ora da un punto di vista teorico è certamente la cosa più ovvia immaginare degli stati di equilibrio; pochi concetti sono stati per la loro indole generale così fecondi di risultati come questo, tuttavia nel caso che ci occupa, cioè di sostanze capaci di fornire più serie di derivati, non ci sembra che esso possa applicarsi incondizionatamente. E così, allorchè di una data sostanza sono bene assodate le *costanti fisiche*, noi riteniamo che sia una vera assurdità ammettere consimili stati di equilibrio. Secondo le condizioni (di temperatura, di diluizione etc.) nelle quali la sostanza viene al nostro esame, tali stati potrebbero essere i più diversi ed in ogni caso non potrebbero mai assicurare quella *costanza delle proprietà fisiche* che noi rinveniamo invece non di rado, e in condizioni diverse, fra le sostanze ritenute « tautomere ».

L'acido prussico costituisce appunto uno di questi casi, giacchè viene ritenuto da alcuni una sostanza « tautomera », mentre in verità le sue costanti fisiche non giustificano in modo alcuno la supposizione che esso sia un miscuglio di forme isomere. Già Gautier <sup>(2)</sup> mostrò del resto, cristallizzandone frazionatamente ben 600 grammi, che esso è una sostanza assolutamente « unica ». Forse ciò potrebbe indicare che il fenomeno tautomerico non preesista in una forma fondamentale <sup>(3)</sup>, considerata nello stato diremo così, di *riposo*, mentre si affermi solo allorchè la molecola da questo stato venga trascinata nel vortice delle reazioni chimiche. I reattivi funzionerebbero in tal caso come una sorta di catalizzatori e sotto questo punto di vista si comprende bene come nessuno di essi potrebbe più utilizzarsi per apprezzare la costituzione delle varie sostanze, neanche il diazo-metano, di azione tanto blanda e pur tanto efficace; i metodi fisici soli offrirebbero un reale, indiscutibile vantaggio; giacchè come osserva Kieseritzky, « essi permettono « di ispezionare la struttura della molecola nello stato di riposo, laddove il « metodo chimico trae le sue conclusioni soltanto dai mutamenti ai quali è « sottoposta la molecola nelle sue reazioni ».

Rileviamo però che nel caso ora cennato, in cui cioè la molecola allo stato di riposo possieda *una* sola e determinata struttura, il vantaggio offerto dall'ipotesi della tautomeria viene quasi ad annullarsi, giacchè la formazione di più serie di derivati potrebbe spiegarsi anche indipendentemente da una oscillazione dell'atomo d'idrogeno; si possono infatti invocare con lo stesso

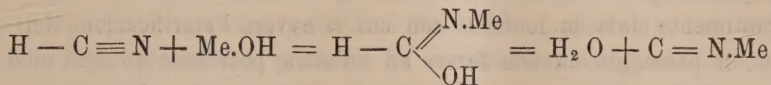
(1) Quelle cioè con *limiti di stabilità* che sono fuori della temperatura ordinaria. Cfr. Knorr, Ann. 279, 215, 293, 88, 89.

(2) L., c. pag. 121.

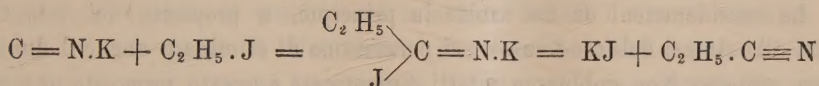
(3) Così per es. Oddo (Gazz. chim. ital. 37, I, 83 (1907) è indotto di recente ad una concezione di tal natura ed anzi introduce speciali schemi per rappresentare le forme fondamentali indifferenti.



risultato dei meccanismi diversi, meno arbitrari, di cui si può dare in qualche caso una dimostrazione abbastanza rigorosa. E così per esempio lo stesso Wade, fautore convinto della formula nitrilica dell'acido prussico libero, attribuisce ai cianuri la struttura iso-cianidrica, e si rende conto della loro genesi dall'acido di struttura normale invocando un meccanismo analogo a quello già immaginato da Nef per la salificazione delle nitro-paraffine <sup>(1)</sup> ed esteso più tardi da Hantzsch <sup>(2)</sup> agli pseudo-acidi:

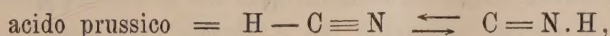


Un meccanismo analogo, anch'esso già indicato da Nef <sup>(3)</sup>, viene ammesso anche per chiarire la formazione dei nitrili dagli iso-cianuri (metallici)



Cosicchè, in ultima analisi, da una sostanza fondamentale che possiede una sola e determinata struttura, potrebbero ancora ricavarsi due serie di derivati, astrazion facendo dall'ipotesi dell'oscillazione dell'idrogeno.

Tuttavia è manifesto che nel caso da noi studiato, per la natura stessa del reattivo e per le speciali condizioni sperimentali in cui si svolge la reazione (cioè a temperatura molto bassa ed in assenza di acqua, di acidi *forti* o di atomi di metalli) non si possono affatto invocare dei meccanismi simili, ed appunto perciò non ci siamo dissimulata superiormente la possibilità che i fautori dell'ipotesi della tautomeria scorgano nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute. Infatti, anche senza azzardare l'ipotesi che nell'acido prussico liquido, anidro, dal punto di ebollizione 25°, coesistano in un equilibrio qualsiasi i due acidi cianidrico ed iso-cianidrico:



si potrebbe tuttavia essere indotti a ritenere che un simile stato di cose venga provocato dalla presenza del diazo-metano.

Non va taciuto a questo riguardo che v. Pechmann, il quale più d'ogni altro ha avuto familiarità con questo prezioso reattivo, allorchè ne preconizza l'uso per assodare la costituzione di sostanze tautomere o a struttura dubbia, esprime altresì il seguente apprezzamento: <sup>(4)</sup> « Si potrà arguire la struttura « di un composto dalla costituzione dell'etere ottenutone col diazo-metano, « solo nel caso in cui la reazione proceda rapidamente e con vivo svolgi-

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 264 (1894).

<sup>(2)</sup> Berichte 29, 699 (1896); 32, 607 (1899).

<sup>(3)</sup> Ann. d. Ch. 287, 272 — 3 (1895).

<sup>(4)</sup> Berichte 30, 646 (1897).

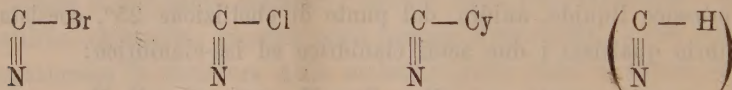


« mento di azoto ». — E difatti avendo ottenuto dall'etere acetacetico soltanto l'O-etere, cioè l'etere metossi-crotonico <sup>(1)</sup>, l'autore afferma che da questa esperienza, avuto riguardo alla lentezza con cui si compie l'eterificazione (24 ore), non si potrebbe trarre senz'altro la conclusione che l'etere acetacetico libero contenga un gruppo ossidrilico; « al contrario questa circostanza <sup>(2)</sup> messa in rapporto con numerose altre osservazioni (parmi) indica(re) che l'etere acetacetico è un chetone, il quale in determinate condizioni può reagire nella forma ossidrilica tautomera ».

Similmente data la lentezza con cui si avvera l'eterificazione dell'acido prussico, il passaggio da una forma ad un'altra, provocato ad ogni modo dal reattivo, potrebbe davvero sembrare avvalorato.

#### DISCUSSIONE DEI NOSTRI RISULTATI.

Le considerazioni da noi svolte in principio, a proposito dei tentativi diretti alla sintesi dell'oso-triazolo, ci permettono di eliminare anche il dubbio or ora espresso. Non dobbiamo infatti dimenticare a questo proposito una circostanza sulla quale abbiamo a bella posta insistito più volte sin da principio e ciò è, che nel contatto dell'acido prussico col diazo-metano, nelle condizioni sperimentali più diverse, non si forma traccia di composto triazolico. Eppure, la sintesi dell'oso-triazolo dovrebbe avverarsi con la massima facilità da un acido-cianidrico di struttura normale. Noi abbiamo richiamato in ispecial modo l'attenzione del lettore sulla posizione naturale che si potrebbe assegnare a tale acido fra il cianogeno estremamente attivo e l'acetilene che, per quanto lentamente, pur si condensa in pirazolo; ma non è questa l'unica considerazione che permette di prevedere una reazione sintetica nel senso già indicato. Così avendosi riguardo per esempio alla serie



in cui la vivacità della reazione sintetica col diazo-metano cresce col diminuire del peso dell'atomo o del radicale unito al gruppo cianogeno, non si prevede per un acido cianidrico normale una reazione meno energica di quella a cui dà luogo il dicianogeno. Ed a ciò si può aggiungere ancora l'osservazione che i nostri tentativi in questo senso furono eseguiti in soluzioni eteree incomparabilmente meno diluite di quelle usate nel caso del cianogeno e dei suoi composti alogenati; ed anzi in qualche caso addirittura in assenza di solvente. Se dunque nell'acido prussico esistesse veramente in equilibrio con la forma iso-cianidrica anche una forma normale, di essa non si dovrebbe,

<sup>(1)</sup> Berichte 28, 1626 (1895).

<sup>(2)</sup> L'eterificazione in etere metossi-crotonico.



nella reazione col diazo-metano, trovare traccia soltanto nella presenza di aceto-nitrile, ma altresì in quella dell'oso-triazolo. Infatti fra le condizioni sperimentali da noi provate ve ne furono eziandio di quelle (a bassa temperatura e con quantità molecolari) nelle quali un acido cianidrico normale avrebbe potuto essere impegnato non tanto in una comune reazione di eterificazione, quanto in quella sintetica, di condensazione.

Noi veniamo così alla conseguenza che l'aceto-nitrile da noi riscontrato nel prodotto di reazione non va preso, allo stesso titolo della metil-carbilammina, come un vero etere, generatosi dall'acido prussico in una con l'isonitrile; la sua presenza è piuttosto da considerarsi come un caso speciale della facile trasformabilità delle carbilammine nei nitrili isomeri.

Nella Nota I si è fatto cenno di alcune esperienze, recentissime, di H. Guillemard (<sup>1</sup>), le quali mettono in particolare evidenza la facilità con cui le carbilammine si trasformano in nitrili. Infatti i cianuri metallici sottoposti ai varî agenti di alchilazione forniscono le carbilammine solo se la reazione ha luogo a bassa temperatura, e generano invece nitrili allorchè la temperatura oltrepassa un certo limite. Epperò l'autore discutendo questo risultato, per risalirne alla struttura dei cianuri metallici, viene alla conseguenza che nelle condizioni cennate i nitrili non prendono origine direttamente da questi cianuri ma devono interpretarsi solo come prodotti di isomerizzazione delle carbilammine formatesi a bassa temperatura. « Sottoposti, » egli dice, ai varî agenti di alchilazione, i cianuri danno luogo a delle carbilammine, ma queste ultime s'isomerizzano facilmente se la reazione non « riunisce un certo numero di condizioni in assenza delle quali prendono « invece origine soltanto i nitrili ».

Ora fra le condizioni a cui si riferisce l'autore è certamente principalissima la temperatura; infatti, con esperienze *dirette* sulle carbilammine pure, egli ha potuto stabilire nettamente che vi è una temperatura (240°) alla quale la trasformazione di una carbilammina nel nitrile corrispondente è completa. Ma la temperatura elevata a cui rimangono esposte le carbilammine durante l'azione dei joduri alcoolici sui cianuri metallici, non è l'unico fattore della loro trasformazione nei nitrili isomeri. Così, se vi è in presenza una sufficiente quantità di joduro alcoolico, si originano da esse dei composti di natura complicata (probabilmente combinazioni di isonitrili *polimeri* con joduro di etile) i quali dissociandosi non rigenerano più la carbilammina ma soltanto il nitrile. Ed anche dai prodotti di addizione delle carbilammine con i cianuri metallici prendono origine dei nitrili ad una temperatura alla quale le carbilammine non si trasformerebbero da sole negli isomeri. « Sembra che » le carbilammine per isomerizzarsi debbano anticipatamente trasformarsi in « un composto intermedio instabile, la cui dissociazione fornisce soltanto « nitrile ».

(<sup>1</sup>) Bull. Soc. chim. 37, I (4°), 269, 530 (1907).



Orbene, noi crediamo che quest'ultimo risultato sia della massima importanza per chiarire la presenza dell'aceto-nitrile nel nostro prodotto di reazione. Infatti se ben si riflette sulle esperienze ora cennate, si può osservare che i cianuri metallici non meno che i ioduri alcoolici, in ultima analisi, fungono in esse da veri catalizzatori; essi infatti agevolano, benchè in grado diverso, l'isomerizzazione delle carbilammine, la quale potrebbe essere completa, anche indipendentemente da loro, per la *sola* azione del calore. E così per esempio, mentre l'isomerizzazione dell'etil-carbilammina pura comincia solo a 140°, noi vediamo che il ferrocianuro d'etile già a 80° svolge un miscuglio di carbilammina e di *nitrile*. Ora, come fu rilevato sin da principio, noi fummo costretti costantemente nelle nostre esperienze ad impiegare un ragguardevole eccesso di acido prussico, nè in alcuna di esse, ad onta della reazione relativamente rapida indotta da tale eccesso, potè mai avviarsi la formazione di sostanze azulmiche. L'azione catalitica del mezzo ambiente potè dunque essere tanto esaltata da questa nostra speciale condizione d'esperienza da aversi pure a temperatura relativamente bassa (distillazione sotto 80°) un'apprezzabile isomerizzazione della metil-carbilammina.

Non ci nascondiamo che la singolare facilità da noi attribuita a questa trasformazione potrebbe a tutta prima far supporre un mutamento, per lo meno altrettanto facile, dell'acido prussico, da noi ritenuto iso-cianidrico, nell'isomero formo-nitrile; in tal caso l'aceto-nitrile riscontrato nel nostro prodotto di reazione potrebbe ancora interpretarsi come un vero etere dell'acido prussico. Tuttavia con ciò non si farebbe che tornare all'ipotesi di un miscuglio allelotropo (con uno stato d'equilibrio che sarebbe soprattutto funzione della temperatura) ipotesi la quale è stata precedentemente ridotta all'assurdo. Del resto risulta da svariati tentativi<sup>(1)</sup>, tutti infruttuosi, che l'acido prussico, anidro (o quasi anidro), riscaldato alle temperature più diverse, comprese fra 50 e 200° non mostra affatto di trasformarsi, sia pure parzialmente, in un isomero, dimodochè si può accettare incondizionatamente la sua natura di sostanza unica, salvo a discuterne la costituzione.

Intanto è degno di nota il fatto che *una trasformazione dei nitrili nelle carbilammine isomere non è stata mai osservata sinora*, in alcuna condizione sperimentale; ed anzi il fatto che l'isomerizzazione di queste nei nitrili corrispondenti può essere completa, sta appunto ad indicare che la reazione inversa non è possibile. Quindi se dalla reazione del diazo-metano sopra un acido prussico che ha *una* sola e determinata struttura, si ricava della metil-carbilammina, questa non si potrà affatto interpretare come prodotto d'isomerizzazione dell'aceto-nitrile.

Da ultimo rileviamo che la mancata sintesi dell'oso-triazolo non è l'unico argomento per cui l'aceto-nitrile da noi avuto è da considerarsi un prodotto di trasformazione anzichè il prodotto immediato dell'eterificazione.

(<sup>1</sup>) Wade, loc. cit.



Si può invocare altresì *l'indifferenza dell'idrogeno-metinicò rispetto al diazo-metano*, e non è difficile dimostrare perciò che *un'acido cianidrico di struttura normale non sarebbe affatto eterificato dal diazo-metano*. Se non rilevammo ciò sin da principio fu soltanto per non entrare a discutere prematuramente sul risultato contrario che avrebbe avuto v. Pechmann. Peraltro questo stesso autore riferendo il comportamento del diazo-metano con sostanze di natura più o meno acida <sup>(1)</sup> fa osservare che in tali reazioni « si formano « di solito gli eteri all'ossigeno, mentre la formazione di eteri al carbonio « (o all'azoto) ha luogo solo in linea subordinata, o non avviene affatto ». Ed è certamente da credere che l'autore parlando di questo caso tanto raro di eterificazione al carbonio, si riferisca unicamente a quello che egli avrebbe avuto con l'acido prussico.

Infatti secondo esperienze di Pechmann stesso, l'acetilene non viene nemmeno eterificato <sup>(2)</sup>, e sono parimenti inattivi di fronte al diazo-metano gli atomi d'idrogeno metinici di altre sostanze, pure quando per la contemporanea presenza di radicali ossigenati è da attendersi, e si riscontra difatti, un notevole aumento della loro acidità in confronto con l'idrogeno dell'acetilene. Così l'etere dimetil-fumarico  $\text{H}_3\text{C.OOC}.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOCH}_3$  trattato col diazo-metano si condensa solo, cioè, *quantitativamente*, in un derivato pirazolinico <sup>(3)</sup>, e l'etere acetacetico <sup>(4)</sup>  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})=\text{CH}.\text{COOC}_2\text{H}_5$  non fornisce l'etere bimetilico  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$ , con un metile al carbonio, tuttochè la natura acida del suo idrogeno metinico risulti evidentissima dalla formazione tanto facile del sale ramico di costituzione non dubbia. Dello stesso ordine ci sembra infine il risultato negativo da noi avuto col cloroformio e col bromoformio.

**Chimica.** — *Ricerche sopra l'acido santoninico.* Memoria del  
Corrispondente A. ANGELI e di L. MARINO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

<sup>(1)</sup> Berichte, 30, 646 (1897).

<sup>(2)</sup> Berichte, 31, 2950 (1898).

<sup>(3)</sup> Berichte, 27, 1890 (1894).

<sup>(4)</sup> Berichte 28, 1626 (1895).

**Fisiologia. — Grassi e glucogeno nel fegato dei Selacii (<sup>1</sup>).**  
Nota del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI.

Il fegato è l'organo in cui s'immagazzina il grasso, nei Selacii, che sono privi d'un tessuto adiposo paragonabile, p. es., a quello sottocutaneo degli altri vertebrati; e la trasformazione grassa di quell'organo, come si sa, può giungere al punto (in alcune specie) che esso resulti costituito, per più della metà in peso, di grasso.

Non si sa invece se e quanto glucogeno sia contenuto nel fegato di cotesti animali, e se esso presenti variazioni quantitative in rapporto col variare del contenuto in grasso, in diverse condizioni fisiologiche.

M'è parso, quindi, non del tutto privo d'interesse fare qualche ricerca per chiarire questo punto oscuro del metabolismo dei pesci cartilaginei.

I seguenti esperimenti valgono come piccolo contributo alla conoscenza dell'origine dei grassi nel fegato dei Selacii.

**I. — 23 novembre 1905. — Tre *Torpedo ocellata*.**

Si prendono gr. 98,2 di polpa epatica e si trattano col metodo rapido di Pfüger per la determinazione quantitativa del glucogeno.

(Prima dell'idrolisi del glucogeno, il liquido dà forte reazione del ferro; dopo l'idrolisi con acido cloridrico, la dà anche più forte).

Esaminato il liquido, dopo l'idrolisi del glucogeno, si trova che riduce abbondantemente il liquido di Fehling.

**II. — 20 novembre 1905. — *Squatina Angelus*.**

Si raccoglie il fegato, mediocrementemente dissanguato per spremitura ripetuta.

93 gr. di fegato sono trattati secondo il metodo rapido di Pfüger, per la determinazione del glucogeno.

Si ottengono 380 cm<sup>3</sup> di liquido, dopo la saccarificazione.

La determinazione polarimetrica dà:

|                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| Glucosio . . . . . | gr. 1,26 %      |
| " . . . . .        | " 4,788 in toto |

Quindi si calcola:

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| in 93 gr. di fegato glucogeno . . . . . | gr. 4,438 |
| in 100 gr. " " . . . . .                | " 4,664   |

Il liquido dà una forte reazione del Fe col ferrocianuro di potassio, sia prima che dopo (più evidente dopo) la saccarificazione del glucogeno.

**III. — 19 dicembre 1905. — Grande *Squatina Angelus*.**

Da una massa di circa 100 gr. di fegato, si estraggono gli acidi grassi, col seguente metodo.

Si riscalda la poltiglia epatica con un egual volume di soluzione 50 % di KOH. Si diluisce il liquido raffreddato con un volume eguale di H<sub>2</sub>O. Lo si tratta con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

(<sup>1</sup>) (Laboratorio di Fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli).



rimescolando e raffreddando il recipiente sotto una corrente d'acqua, finchè si ha reazione acida. Si filtra. Si riprendono gli acidi grassi con etere, tanto dal precipitato rimasto sul filtro, quanto dal filtrato. Si mescolano i due estratti eterei; si evapora l'etere, e si ottiene così il miscuglio degli acidi grassi.

La temperatura di fusione di questi acidi grassi, determinata col metodo capillare, risulta essere = 28°-29° C.

La temperatura di solidificazione dello stesso miscuglio di acidi grassi del fegato di *Squatina* risulta essere = 24°-25° C.

IV. — 3 gennaio 1906. — Due *Scyllium stellare*, delle stesse dimensioni, sono in esperimento da circa un mese. Uno (M) ha mangiato giornalmente molte sardine; l'altro (D) è rimasto sempre digiuno, separato dal primo, in una vasca a parte.

1) *Determinazione quantitativa degli acidi grassi del fegato.*

Alle 11 ant. si ammazza M.

Si raccolgono due volte 50 gr. di fegato; ciascuna porzione, dopo averne lasciato scolare il sangue, è spezzettata e buttata in 50 cm<sup>3</sup> di soluzione 60 % di KOH, e in questa bollita per 2 ore.

Si trattano le due porzioni a) e b) col metodo detto sopra per l'estrazione degli acidi grassi:

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| La porzione a) dà acidi grassi | gr. 38,65 %; |
| " " b) " " "                   | " 39,13 %    |

di fegato umido; in media:

Acidi grassi gr. 38,89 % di fegato.

Il fegato era ricchissimo di glucogeno.

2) *Determinazione del residuo secco del fegato.*

|                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| Peso della capsula di cristallo vuota | gr. 12,5488 |
| " " " con un pezzo di fegato          | " 23,7014   |
| Fegato umido                          | gr. 11,4526 |

La capsula per tre giorni rimane nella stufa ad aria, alla temperatura di 110° C, spezzettando e rimescolando di tanto in tanto la massa che si vien disseccando.

|                                      |             |
|--------------------------------------|-------------|
| Peso della capsula col residuo secco | gr. 18,2540 |
| " " " vuota                          | " 12,5488   |
| Residuo secco                        | gr. 5,7052  |

Residuo secco %: gr. 51,16

(Contrariamente agli ordinari residui secchi di organi, quello del fegato dei Selacii è una massa oleosa, con grasso galleggiante sopra il resto dell'organo disseccato).

V. — 21 gennaio 1906. — Si ammazza lo *Scyllium* D per dissanguamento e distruzione dell'asse cerebro-spinale.

1) *Determinazione del glucogeno.*

Si prendono 100 gr. di fegato, e li si tratta col metodo rapido di Pflüger, per la ricerca del glucogeno.

Fatta la saccarificazione del glucogeno nel liquido, la reazione del glucosio è talmente debole, che si rinunzia a fare la determinazione quantitativa di esso.

Anche la reazione del ferro è debolissima.

Il fegato di questo *Scyllium*, digiuno da circa due mesi, è poverissimo, quasi privo di glucogeno.

2) *Determinazione degli acidi grassi.*

Si prendono due porzioni di fegato:

|    |           |           |
|----|-----------|-----------|
| a) | . . . . . | gr. 21,20 |
| b) | . . . . . | " 20,83   |

Si saponificano i grassi; si scindono i saponi con  $H_2SO_4$ ; si estraggono gli acidi grassi con etere; si trova:

|                   |           |                           |
|-------------------|-----------|---------------------------|
| nella porzione a) | . . . . . | gr. 11,45 di acidi grassi |
| "                 | " b)      | " 13,25 " "               |

Cioè nella porzione a) il 54,97 % in peso, e nella porzione b) il 62,41 % in peso, cioè in media il 58,69 % in peso di acidi grassi; ossia una quantità molto maggiore di quella che si trovò nel fegato dell'animale alimentato.

VI. — 22 gennaio 1906. — Altri due *Scyllium stellare* sono messi in esperimento: uno ( $D_1$ ) è tenuto a digiuno; l'altro ( $M_1$ ) viene alimentato con sardine, da oggi in poi.

|                 |       |           |               |
|-----------------|-------|-----------|---------------|
| <i>Scyllium</i> | $D_1$ | . . . . . | peso gr. 2251 |
| "               | $M_1$ | . . . . . | " " 1930      |

Tutt'e due sono femmine. Durante l'esperimento emisero ciascuna due uova: quelle dello *Scyllium*  $D_1$  pesavano gr. 59, quelle dello *Scyllium*  $M_1$ , gr. 48.

1) Il giorno 9 marzo 1906, si ammazza lo *Scyllium*  $M_1$ , per dissanguamento e distruzione dell'asse cerebro-spinale. L'animale pesa, tenuto conto dei gr. 48 delle due uova già emesse, gr. 1986; durante il periodo sperimentale il suo peso è aumentato di gr. 56.

*a) Determinazione del glucogeno nel fegato.*

Fegato . . . . . gr. 70,5.

Si tratta secondo il metodo rapido di Pflüger. Il liquido, dopo la saccarificazione, dà un contenuto in zucchero di circa il 1 %, pari a gr. 0,927 % di glucogeno.

*β) Determinazione degli acidi grassi.*

|                      |           |          |
|----------------------|-----------|----------|
| Fegato               | . . . . . | gr. 12,5 |
| Acidi grassi trovati | . . . . . | " 4,4    |
| Acidi grassi %       | . . . . . | " 35,3   |

2) Il giorno 17 marzo 1906 s'ammazza lo *Scyllium*  $D_1$ , che pesa, tenuto conto delle due uova emesse al principio dell'esperimento, gr. 2249: il digiuno ha causato una perdita di peso di soli gr. 2, che sono trascurabili.

*a) Determinazione del glucogeno.*

Fegato . . . . . gr. 90

Il liquido dopo la saccarificazione non dà la minima reazione di glucosio, sebbene dia una forte reazione del ferro. Il glucogeno, quindi, è scomparso del tutto.

*β) Determinazioni degli acidi grassi.*

|                      |           |        |
|----------------------|-----------|--------|
| Fegato               | . . . . . | gr. 15 |
| Acidi grassi trovati | . . . . . | " 6,6  |
| Acidi grassi %       | . . . . . | " 44,0 |

Aggiungerò due determinazioni quantitative di glucogeno fatte nel fegato di una testuggine marina.



VII. — 16 novembre 1905. — *Thalassochelys caretta*. Si raccoglie il fegato mediocrementemente dissanguato.

1) 100 gr. di fegato sono trattati secondo il metodo rapido di Pflüger, per la determinazione del glucogeno.

Si ottengono 254 cm<sup>3</sup> di liquido, dopo la saccarificazione.

La determinazione polarimetrica del glucosio dà:

glucosio . . . . . gr. 4,52 %  
" . . . . . " 10,48 in toto.

Quindi si calcola:

glucogeno . . . . . gr. 4,857 %

2) 100 gr. dello stesso fegato sono trattati nello stesso modo.

Si ottengono cm<sup>3</sup> 280 di liquido, dopo la saccarificazione.

La determinazione polarimetrica del glucosio dà:

glucosio . . . . . gr. 5,05 %  
" . . . . . " 14,14 in toto.

Quindi si calcola:

glucogeno . . . . . gr. 6,554 %

Media delle due determinazioni:

glucogeno . . . . . gr. 5,705 %

#### CONCLUSIONI.

Dalle mie ricerche risulta:

1) Che gli acidi grassi del fegato dei Selacii esaminati (*Torpedo ocellata*, *Squatina angelus*, *Scyllium stellare*) hanno un punto di fusione = 28° — 29° C, rispettivamente un punto di solidificazione = 24° — 25° C.

2) Che il residuo secco del fegato di uno *Scyllium stellare* abbondantemente alimentato era = gr. 51,16 % (probabilmente il residuo secco del fegato dello stesso animale tenuto digiuno per molto tempo è anche maggiore).

3) Che il fegato dei Selacii contiene sempre quantità relativamente piccole di glucogeno (gr. 0,927 — 2,380 %), e solo quando gli animali sono stati abbondantemente alimentati. Il glucogeno sparisce rapidamente dal fegato durante il digiuno. E siccome simultaneamente aumenta il contenuto in grasso del fegato, si può supporre che il glucogeno si trasformi in grasso, e che questo sia il materiale essenziale di riserva dei Selacii, mentre il glucogeno, forse anche in conseguenza della natura dell'alimento loro abituale, si forma sempre in piccola quantità e rapidamente è consumato o trasformato in grasso.

4) Comunque sia, queste ricerche confermano l'antagonismo che esiste fra grassi e idrati di carbonio, nel fegato, per cui tutte le volte che aumentano i primi diminuiscono i secondi, e viceversa.

5) Che il fegato dei Selacii contiene grande quantità di ferro, estraibile e dimostrabile anche nel modo detto di sopra.

6) Che il fegato di *Thalassochelys* contiene gr. 5,705 % di glucogeno, in media.

**Fisica matematica.** — *Traiettorie e onde luminose in un particolare mezzo isotropo e non omogeneo.* Nota di ANTONIO GARBASSO, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Ho pubblicato recentemente <sup>(1)</sup> un metodo, che permette di calcolare la forma delle traiettorie e delle onde luminose per un mezzo isotropo qualunque, del quale sia noto l'indice in funzione delle coordinate.

Applicavo il procedimento in discorso al caso particolare in cui è

$$(1) \quad n = \frac{1}{a + bx},$$

con  $a$  e  $b$  costanti, e facevo vedere che l'onda di codesto mezzo è una sfera con l'equazione

$$(2) \quad \left[ x - \frac{a}{2b} (e^{bt} + e^{-bt} - 2) \right]^2 + y^2 + z^2 = \frac{a^2}{4b^2} (e^{bt} - e^{-bt})^2.$$

I punti nei quali la sfera è forata dall'asse  $x$  sono dati da

$$x = \frac{a}{b} (e^{\pm bt} - 1),$$

e se  $b$  è positivo una di queste ascisse tende al valore limite

$$- a/b.$$

Fisicamente la cosa si intende assai bene, perchè nel piano

$$x = - a/b$$

l'indice è infinito e la velocità di propagazione è nulla. Trascorso un tempo sufficiente dall'inizio del fenomeno l'onda continua bensì ad allargarsi e ad avanzare, ma come una bolla di sapone, che si gonfia senza staccarsi dalla canna.

Ad ogni modo la forma della superficie rimane la stessa per ogni valore di  $t$ .

2. Assai diversamente vanno invece le cose, quando l'indice sia legato alla coordinata  $x$  dalla relazione

$$(3) \quad n^2 = n_0^2 + ax.$$

<sup>(1)</sup> A. Garbasso, *Traiettorie e onde luminose in un mezzo isotropo qualunque* (Rend. R. Acc. dei Lincei, (5), XVI, [2], 41, 1907).



È un caso questo, che fu studiato a suo tempo da Biot, per ciò che riguarda almeno la forma e il numero e la posizione delle traiettorie. La (3) ha poi un'importanza tutta speciale dal punto di vista pratico, potendosi considerare come una prima approssimazione per il processo che dà origine al miraggio di Monge <sup>(1)</sup>.

Lo studio del problema dipende da quello della equazione alle derivate parziali

$$-2h(n_0^2 + ax) + \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)^2 = 0,$$

della quale è soluzione completa la

$$W = \alpha y + \frac{1}{3ha} [2h(n_0^2 + ax) - \alpha^2]^{\frac{3}{2}}.$$

Come è noto si ottengono subito di qui gli integrali

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial W}{\partial \alpha} = \alpha', \\ -t + \frac{\partial W}{\partial h} = -t_0, \end{array} \right.$$

e nel caso nostro

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} y - \frac{2\alpha}{a} \sqrt{n_0^2 + ax - \alpha^2} + \frac{2\alpha}{a} \sqrt{n_0^2 - \alpha^2} = 0, \\ -t - \frac{4}{3a} (n_0^2 + ax - \alpha^2)^{\frac{3}{2}} + \frac{2(n_0^2 + ax)}{a} \sqrt{n_0^2 + ax - \alpha^2} + \\ + \frac{4}{3a} (n_0^2 - \alpha^2)^{\frac{3}{2}} - \frac{2n_0^2}{a} \sqrt{n_0^2 - \alpha^2} = 0 \quad (2). \end{array} \right.$$

L'equazione dell'onda risulta dalle (4), eliminando fra esse la  $\alpha$ .

Noi poniamo anzitutto

$$(5) \quad \lambda^2 = n_0^2 + ax - \alpha^2,$$

$$(6) \quad \mu^2 = n_0^2 - \alpha^2,$$

e le (4) assumeranno la forma più semplice

$$(4') \quad \left\{ \begin{array}{l} y - \frac{2\alpha}{a} (\lambda - \mu) = 0, \\ -t - \frac{4}{3a} (\lambda^3 - \mu^3) + \frac{2n_0^2}{a} (\lambda - \mu) + 2x\lambda = 0. \end{array} \right.$$

<sup>(1)</sup> A. Garbasso, *Il miraggio* (Mem. R. Acc. d. Sc. di Torino, (2), LVIII, 1, 1907).

<sup>(2)</sup> L'onda parte dall'origine delle coordinate all'origine dei tempi. Si assume  $2h = 1$ .

Dalle (5) e (6) viene

$$(7) \quad \lambda^2 - \mu^2 = (\lambda + \mu)(\lambda - \mu) = ax,$$

e dalla prima delle (4')

$$(8) \quad \lambda - \mu = \frac{ay}{2\alpha},$$

e dividendo membro a membro (7) per (8)

$$(9) \quad \lambda + \mu = \frac{2\alpha x}{y}.$$

A loro volta le (8) e (9) danno subito

$$(10) \quad \begin{cases} \lambda = \frac{1}{2}(p + q), \\ \mu = \frac{1}{2}(p - q), \end{cases}$$

con

$$p = 2\alpha x/y, \quad q = ay/2\alpha;$$

e le (10) permettono di stabilire l'identità algebrica

$$\frac{2\mu^2}{a}(\lambda - \mu) + 2x\lambda = \frac{2}{a}(\lambda^3 - \mu^3),$$

per la quale la seconda delle (4') si trasforma nella

$$-t + \frac{2}{3a}(\lambda^3 - \mu^3) + \alpha y = 0.$$

Riassumendo, le equazioni nostre (5), (6) e (4') sono sostituibili con le quattro

$$(11) \quad \begin{cases} \lambda = \frac{1}{2}(p + q), \\ \mu = \frac{1}{2}(p - q), \\ \mu^2 = a^2 - \alpha^2, \\ -t + \frac{2}{3a}(\lambda^3 - \mu^3) + \alpha y = 0 \quad (1). \end{cases}$$

(<sup>1</sup>) La quarta di queste equazioni ha un interesse geometrico particolare. Proviamoci infatti a derivarla rispetto ad  $\alpha$ ; otterremo facilmente

$$\frac{2}{a} \left( \lambda^2 \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} - \mu^2 \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right) + y = 0,$$

ma

$$\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha} = \mu \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} = -\alpha,$$

e dunque

$$\lambda - \mu = \frac{ay}{2\alpha},$$

che è la prima delle (4'); vuol dire che la superficie d'onda è l'involuppo delle superficie

$$-t + \frac{2}{3a}(\lambda^3 - \mu^3) + \alpha\mu = 0.$$



Si prenderanno adesso i valori di  $\lambda$  e  $\mu$  dalla prima e dalla seconda di queste equazioni, e si introdurranno nella terza e nella quarta. Viene

$$\begin{cases} 4(x^2 + y^2) \alpha^4 - 2y^2(2n_0^2 + ax) \alpha^2 + \frac{a^2 y^4}{4} = 0, \\ (x^2 + y^2) \alpha^4 - yt\alpha^3 + \frac{a^2 y^4}{48} = 0, \end{cases}$$

o ancora

$$\begin{cases} 4yt\alpha^3 - 2y^2(2n_0^2 + ax) \alpha^2 + \frac{a^2 y^4}{6} = 0, \\ (x^2 + y^2) \alpha^4 - yt\alpha^3 + \frac{a^2 y^4}{48} = 0. \end{cases}$$

Le ultime uguaglianze hanno la forma

$$\begin{cases} a_0 \alpha^3 + a_1 \alpha^2 + a^3 = 0, \\ b_0 \alpha^4 + b_1 \alpha^3 + b_4 = 0, \end{cases}$$

risultato dell'eliminazione è dunque la

$$(12) \quad \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & 0 & a_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_0 & a_1 & 0 & a_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_0 & a_1 & 0 & a_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_0 & a_1 & 0 & a_3 \\ b_0 & b_1 & 0 & 0 & b_4 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 & b_1 & 0 & 0 & b_4 & 0 \\ 0 & 0 & b_0 & b_1 & 0 & 0 & b_4 \end{vmatrix} = 0,$$

la quale rappresenta appunto la superficie d'onda.

Svolgendo si trova

$$(12') \quad a^4 C^3 + 6a^2 B^2 C^2 - 54a^2 t^2 BC + 9B^4 C - 18t^2 B^2 + 81a^2 t^4 = 0,$$

dove si è posto per semplicità

$$(13) \quad B = 2n_0^2 + ax,$$

$$(14) \quad C = x^2 + y^2.$$

Per  $a = 0$  la (12') fornisce

$$BC = 2t^2,$$

ossia

$$x^2 + y^2 = \frac{t^2}{n_0^2},$$

come si poteva prevedere. Escluso questo caso si moltiplichi la (12') per  $a^2$ , e si ponga ancora

$$(15) \quad A = a^2 C,$$

$$(16) \quad \theta = 3at;$$

verrà

$$(17) \quad A^3 + 6A^2B^2 - 6AB\theta^2 + 9AB^4 - 2B^3\theta^2 + \theta^4 = 0,$$

o, che fa lo stesso,

$$(18) \quad [B(3A + B^2) - \theta^2]^2 = (B^2 - A)^3$$

È l'onda cercata.

3. La (18) rappresenta una linea di sesto ordine, simmetrica rispetto all'asse delle  $x$ .

Viene subito

$$\theta^2 = B(3A + B^2) \pm (B^2 - A)^{\frac{3}{2}};$$

scelti a caso  $x$  e  $y$  si avranno dunque due valori reali, o se ne avrà uno solo o nessuno per la  $\theta$ , secondo che è

$$B^2 - A \geq 0.$$

Questo vuol dire che un punto sarà incontrato due volte, una o nessuna dalla perturbazione luminosa, secondo che è dentro o sopra la linea

$$(19) \quad B^2 = A$$

o fuori di essa.

La (19) rappresenta una parabola, avente per asse l'asse delle  $x$ , con la concavità rivolta verso le  $x$  positive e il vertice nel punto

$$x = -n_0^2/a, \quad y = 0.$$

La parabola (19) si era già presentata a Biot, come inviluppo delle traiettorie

$$\lambda - \mu = \frac{ay}{2a}.$$

4. L'onda (18) può assumere tre forme caratteristiche, le quali si distinguono per il numero dei punti doppi da esse posseduti.

La cosa risulta dalla considerazione che i punti doppi si avranno annullando separatamente i due membri della (18), ponendo dunque

$$\begin{cases} B(3A + B^2) - \theta^2 = 0, \\ B^2 - A = 0, \end{cases}$$

o, che fa lo stesso,

$$\begin{cases} 4B^3 - \theta^2 = 0, \\ B^2 - A = 0. \end{cases}$$



Eliminando fra queste la  $x$  si ottiene

$$y = \pm \frac{2n_0}{a} \sqrt{\left(\frac{\theta^2}{4}\right)^{\frac{1}{3}} - n_0^2};$$

vi sono dunque due punti doppi, o ve n'è uno solo, o non ve n'è nessuno, secondo che

$$(20) \quad \theta \gtrless 2n_0^3.$$

È poi evidente che i punti doppi stanno su la parabola (19), e quando si riducono ad uno coincidono col vertice di quest'ultima.

Con calcoli noti si riconosce infine che i punti doppi della nostra curva sono altrettante cuspidi.

5. Le forme caratteristiche dell'onda per i diversi tempi si rilevano dal diagramma. In esso ho preso

$$n_0 = a = 1,$$

ed ho ingrandito ascisse e ordinate nel rapporto di 3 ad 1.

La condizione (20) assume ora la forma

$$\theta \gtrless 2;$$

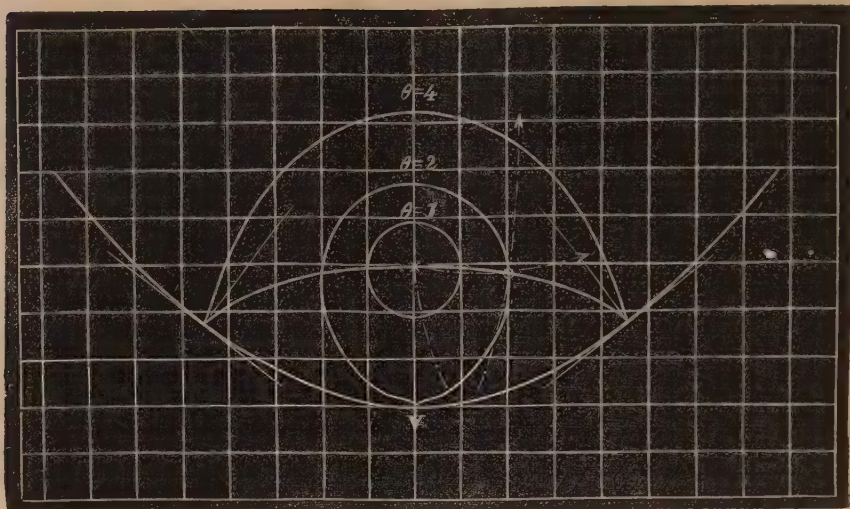
ho calcolato quindi le curve corrispondenti ai valori

$$\theta = 1, \quad \theta = 2, \quad \theta = 4.$$

La linea ha da principio ( $\theta = 1$ ) una figura tondeggianti e molto vicina a quella di una circonferenza di cerchio, col centro leggermente spostato verso le  $x$  negative. È naturale che sia così, poichè per piccole  $x$  si può scrivere

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{n_0^2 + ax} = \sqrt{1 + x}, \\ &= 1 + \frac{x}{2}, \\ &= \frac{1}{1 - \frac{1}{2}x}, \end{aligned}$$

e si ricade dunque nella legge espressa dalla formola (1).



Per  $\theta = 2$  l'onda raggiunge la parabola (19), rappresentata anch'essa nel disegno, con un tratto alquanto più marcato, e la forca con una cuspide nel vertice.

Immediatamente dopo la cuspide si sdoppia, e fra le cuspidi nuove compare un rigonfiamento, con la convessità voltata verso l'alto. Le due cuspidi scorrono lungo la grande parabola e si allontanano risalendo a destra e a sinistra.

Per  $\theta = 4$  l'onda ripassa per l'origine, dalla quale fu emessa al tempo zero.

La superficie tende nel seguito a conservare la sua forma, almeno in quanto le cuspidi rimangono indietro dalla fronte di un tratto costante. Si osserverà infatti che la fronte dell'onda ha per ascissa

$$X = \frac{1}{a} \left[ \left( \frac{\theta + 2n_0^2}{2} \right)^{\frac{2}{3}} - n_0^2 \right],$$

mentre le cuspidi hanno l'ascissa

$$\xi = \frac{1}{a} \left[ \left( \frac{\theta}{2} \right)^{\frac{2}{3}} - 2n_0^2 \right];$$

viene dunque

$$a \frac{\partial X}{\partial \theta} = \frac{1}{3} \left( \frac{\theta + 2n_0^2}{2} \right)^{-\frac{1}{3}},$$

$$a \frac{\partial \xi}{\partial \theta} = \frac{1}{3} \left( \frac{\theta}{2} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

le quali velocità tendono a coincidere per valori un po' grandi del tempo.



6. Il fatto che l'onda ripassa due volte per un medesimo punto ha il suo riscontro nella circostanza, segnalata da Biot, che ogni posizione interna alla parabola (19) si congiunge all'origine con due traiettorie luminose possibili. Ho descritto, per mettere la cosa in chiaro, i due raggi parabolici passanti per uno dei punti di intersezione delle onde  $\theta = 2$  e  $\theta = 4$  <sup>(1)</sup>.

Come appare dal disegno, ognuna delle traiettorie risulta normale all'onda corrispondente, ma una volta la direzione della propagazione è secondo la normale esterna, e l'altra secondo la normale interna.

**Geologia. — Revisione della fauna oligocenica di Laverda nel Vicentino.** Nota di G. CANESTRELLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

La Val di Laverda o Lavarda è una località dei Sette Comuni nella provincia di Vicenza già nota, in quanto di essa ebbero ad occuparsi innumerevoli autori, e dal punto di vista paleontologico in modo speciale Bayan, Fuchs, Suess ed in tempi recenti Oppenheim. Questi si diffuse sui rapporti stratigrafici e stabili alcuni confronti faunistici, aggiungendo le sue alle determinazioni sparse negli autori precedenti.

La fauna dei depositi della Val di Laverda è ricchissima, ed io ho potuto studiarne numerosi esemplari provenienti in parte dalla Collezione Secco e da una raccolta donata dall'avv. Vescovi al prof. De Stefani, che si conserva nel Museo Geologico dell'Ist. di S. S. di Firenze e in parte da una raccolta fatta da me sul posto.

Le specie determinate sono le seguenti. Segno con un asterisco le specie comuni coi giacimenti del Bormidiano, o Tongriano, o Miocene inferiore od Oligocene che dir si voglia del Piemonte e della Liguria. Le specie in corsivo appartengono anche all'eocene.

PROTOZOA.

- \* *Nummulites intermedius*      \* *Nummulites Fichteli*. Micht.  
D'Arch.

ZOANTHARIA.

- |                                           |                                                 |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <i>Dendracis seriata</i> Reuss.           | <i>Antillia</i> cfr. <i>cylindroides</i> Reuss. |
| <i>Dendrophillia vicentina</i> n.<br>sp.  | * <i>Montlivaultia carcarenensis</i><br>Micht.  |
| <i>Phyllocenia lucasana</i> Defr.         | <i>Trochosmilia alpina</i> Michel.              |
| * <i>Cyatomorpha rocchettina</i><br>Mich. | <i>Flabellum appendiculatum</i><br>Brongn.      |
| <i>Rabdophyllia tenuis</i> Reuss.         |                                                 |

(1) Sono segnati nel diagramma con un tratto discontinuo.

ECHINODERMATA.

\* *Echinolampas affinis* (Goldf.)

Agas.

MOLLUSCA.

\* *Pecten arcuatus* Brocc.

Tapes, sp.

*Pachyperna laverdana* Oppenh.

Venus Lugensis Fuchs.

*Nucula Greppini* Desh.

Venus, sp.

\* *Cardita Laurae* Brongn.

\* *Cytherea porrecta* V. Koen.

\* *Crassatella neglecta* Micht.

\* " dubia Micht.

\* " problematica Micht.

" brevis Fuchs.

" trigonula Fuchs.

*Tellina laverdana* n. sp.

" De Gregorioi Dain.

\* *Psammobia pudica* Brongn.

(anche da M. Promina).

*Macrosolen plicatus* Schaur.

" plumbea Desh = *C. tumida* Lmk.

\* *Pholadomya Puschii* Goldf.

\* " sulcata Sol.

\* *Homomya Heberti* Bosqu.

*Corbis major* Bay.

\* " declivis Micht.

*Cardium*, sp.

\* *Thracia maninensis* De Greg.

SCHAPHOPODA.

\* *Entalis appenninicum* Sacco.

GASTEROPODA.

*Turbo Asmodei* Brongn.

*Cassis vicentina* Fuchs.

*Delphinula latesulcata* De Greg.

\* *Cassis (Galeodocassis) ambigua* Sol.

\* *Trochus lucasianus* Brongn.

*Triton Delbosii* Fuchs.

*Turritella Archimedis* Brongn.

\* *Eburna apenninica* Bell.

" incisa Brongn.

*Hemifusus Brongniartianus* D'Orb.

\* " asperulella Sacco.

*Fasciolaria Lugensis* Fuchs.

var. simplicula Sacco.

\* *Pyrula condita* Brongn.

var. ventrosimplex Sacco.

*Murex pumilis* Fuchs.

\* *Natica crassatina* Lmk.

*Marginella amphiconus* Fuchs.

" scaligera Bay.

" lugensis Fuchs.

" Garnieri Bay.

\* *Mitra comperta* Rov.

" (ampullina) *Vulcani*

*Voluthilites elevata* Sow.

Brongn.

\* *Pleurotoma carcarenensis* Bell.

*Diastoma Oppenheimi* n. sp.  
(trovasi anche al M. Promina).

*Cryptoconus lineolatus* Lmk.

\* *Diastoma costellatum* Lmk.

*Drillia obeliscoides* Schaur.

\* *Cerithium Ighinai* Micht.

\* *Dolichothoma cataphracta* Brocc.

\* *Chenopus pes-carbonis*  
Brongn.

\* *Conus ineditus* Micht.

" alsiosus Brongn.

" protensus Micht.

\* *Cypraea (Zonaria) explendens* Sacco.



CRUSTACEA.

*Coeloma vigil* A. Edw.

Uno sguardo alla surriferita nota delle specie ci mostra che quattordici appartengono all'Eocene e soltanto quattro, cioè (*Pholadomya Puschi* Goldf; *Turritella Archimedis* Brongn; *Pyrula condita* Brongn; e *Dolicothoma cataphracta* Brocc), anche al Miocene; perciò il nostro terreno ben a ragione fu da tutti gli A. attribuito all'oligocene.

L'esame delle specie conferma pure la grande affinità con quelle vicentine di Sangonini, di Gnata, di Salcedo, di Soggio di Brin, di Lavacille presso Bassano.

Oppenheim <sup>(1)</sup> à riconosciuta « l'equivalenza dei conglomerati e marne « di Laverda e dei tufi di Sangonini con gli strati a briozoi e con le *più* « profonde formazioni calcaree dei gruppi di Castelgomberto e di Montecchio « Maggiore ». Egli à esclusa l'equivalenza stessa con le formazioni più elevate dei due gruppi ricordati. La fauna dei molluschi da me ritrovata a Laverda, se presenta, come dissi, numerose corrispondenze con quella di Sangonini, à infatti ben poche specie comuni con quella delle formazioni tipiche di Castelgomberto (*Pecten arcuatus* Brocc.; *Trochus lucasianus* Brongn.; *Turritella incisa* Brongn.; *Diastoma costellatum* Lmk.; *N. crassatina* Lmk.; *Cerith. Ighinai* Michl.; *Cassis vicentina* Fuchs), formazioni che Oppenheim <sup>(2)</sup> considera oligoceniche medie. Egli spiega le differenze fra la fauna tipica di Castelgomberto e quelle di Laverda, Sangonini etc. con una diversità di *facies*, dovuta alle differenze di profondità <sup>(3)</sup>.

Sono intimamente connesse con le formazioni della Val di Laverda quelle di Dego Carcare, Sassello in Liguria, attribuite pur esse al Tongriano o Bormidiano o Miocene inferiore od Oligocene secondo i varî autori, concordi nella sostanza, discordi sul nome. Molte sono, come si vede dalla nota delle specie, le forme da me riconosciute comuni, delle quali alcune poche già erano note come tali, altre potei ridurle col confronto dei lavori di Bellardi <sup>(4)</sup>, Sacco <sup>(5)</sup>, e Rovereto <sup>(6)</sup>, dovendosi tener presente che non mancò il caso ch'io riconoscessi nella fauna laverdana specie ritrovate finora solo nei giacimenti piemontesi. Tutto ciò mi porta ad ammettere fra i due bacini oligocenici, veneto e piemontese, una concordanza faunistica perfetta, anche più ampia di quella indotta da Oppenheim <sup>(7)</sup> e finora dagli

<sup>(1)</sup> Oppenheim, Zeitsch. d. d. geol. Gesells., 1900, pp. 250-251.

<sup>(2)</sup> Oppenheim, Zeitschr. d. deuts. geol. Gesellsch., 1896, pag. 276, 279; 1900, pag. 248-249; 1906, pag. 169, 170.

<sup>(3)</sup> Oppenheim, Zeitschr. d. deuts. geol. Gesellsch., 1900, pag. 252.

<sup>(4)</sup> Bellardi, Moll. dei terr. terz. Piem. e Ligur. Torino. Vol. I-V.

<sup>(5)</sup> Sacco, " " " " " " Vol. VI-XXX.

<sup>(6)</sup> Rovereto, Illustr. dei moll. foss. tongriani. Genova, 1900.

<sup>(7)</sup> Oppenheim, Z. d. d. g. G. 1900, pag. 255.

altri. A queste osservazioni generali sulla fauna ne farò seguire alcune particolarmente importanti per certe specie. Accennerò dapprima brevemente alla denominazione generica e specifica da me adottata di *Macrosolen plicatus* Schaur. (= *Solen plicatus* di Schauroth = *Psammobia* cfr. *Hollowaysi* Sow. di Bayan e Fuchs = *Latosiliqua plicata* Schaur. di De Gregorio = *Psammobia plicata* Schaur. di Oppenheim). — Relativamente al nome specifico converrà avvertire che, poichè per le differenze negli umboni e nella ornamentazione la specie inglese (*Hollowaysi*) di Sowerby va tenuta distinta da quella di Schauroth (*plicatus*), cui appunto la nostra si ravvicina, così dovremo usare per quest'ultima il nome stesso di Schauroth. Avendo inoltre riconosciuta la differenza generica di questa specie dai generi *Psammobia*, *Solen*, *Sanguinolaria* etc., e il suo riferimento al gen. *Macrosolen* Mayer-Eym, o al gen. *Latosiliqua* de Greg., fedele ai principî di priorità, ho adottato il primo.

Nella nota delle specie leggiamo: *Homomya Heberti* Bosq., *Homomya declivis* Micht. È necessario spiegare fin d'ora lo spostamento di queste due specie dalle *Glycymeridae* Desh. al gen. *Homomya* delle *Pholadomyidae* Desh. In due degli esemplari di *H. Heberti* Bosq. da noi raccolti a Laverda è parzialmente conservato il guscio, e su di esso, come anche è d'avviso il collega Toniolo, si vedono le fini serie di granulazioni, che caratterizzano il gen. *Homomya* <sup>(1)</sup>, al quale ho così riferita la specie di Bosquet. Ritengo che gli possano appartenere anche altre delle specie ad essa affini quali la *Glyc. intermedia* Sow. e la *Glyc. declivis* Micht. Si tratta quindi di vere *Pholadomyidae* e non di *Glycymeris* o *Panopeae*.

Chiuderò questa mia Nota con un'osservazione relativa alla *Crassatella maninensis* De Greg. <sup>(2)</sup> e *Thracia Canavarii* Rov. <sup>(3)</sup>. Nel confronto con alcune forme che ho ad essa riferite della Val di Laverda ho potuto stabilire: prima che la specie di De Gregorio è una *Thracia* e non una *Crassatella*; e in secondo luogo che le due specie posson considerarsi identiche, adottando peraltro il nome specifico di De Gregorio, come quello di data anteriore.

<sup>(1)</sup> Zittel, Palaeozoologie, II, pag. 124, fig. 178.

<sup>(2)</sup> De Gregorio, Envir. de Bassano, Ann. de Paléont., XIII, pag. 20, tav. III, fig. 62.

<sup>(3)</sup> Rovereto, Moll. Tongr., pag. 125, tav. VII, fig. 20.



Geologia. — *Osservazioni geologiche sui Monti Picentini nel Salernitano* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del dott. AGOSTINO GALDIERI, presentata dal Socio F. BASSANI.

Sto studiando da parecchio tempo i Monti Picentini, ed ho già raccolto alcuni fatti che accrescono le nostre cognizioni geologiche su quella regione. Perciò, pur non avendo ancora pronto il lavoro completo, credo opportuno di far conoscere i principali risultati finora ottenuti dalle mie ricerche <sup>(2)</sup>.

La regione di cui qui mi occupo è precisamente quella, aspra e montuosa, compresa tra le alte valli del Picentino, del Sabato e del Sarno.

Le rocce più antiche di essa, messe allo scoperto dal Picentino e dal Fiume di Prepezzano, sono dei calcari a liste e noduli di selce con intercalazioni dolomitiche e scistose, ai quali seguono dei calcari scuri siliciferi e degli scisti argilloso-marnoso-silicei. Questo complesso di rocce, tra loro strettamente connesse, che era sfuggito ai ricercatori precedenti, ricorda assai da vicino, dal punto di vista litologico e stratigrafico, quello che costituisce la base del Trias dei dintorni di Lagonegro e del resto della Basilicata; inoltre vi ho raccolto il

*Chondrites triasinus*, De Stef.

e pochi frammenti di una *Halobia*, che credo di potere identificare con la

*Halobia sicula*, Gemm.

Per tali ragioni ritengo che questi sedimenti si possano parallelizzare a quelli consimili della Basilicata, che il De Lorenzo ascrive alla parte superiore del Trias medio.

A questo complesso scistoso-calcareo-dolomitico segue una potente ed estesa formazione dolomitico-calcareo, che costituisce la massima parte di questo gruppo di monti, e che prima veniva ascritta per intero alla Dolomia principale. Essa risulta: in basso da una grande massa di dolomia chiara, massiccia, friabile, nella quale sono intercalati degli scisti marnoso-calcarei, alternati e ricoperti da calcari scuri reticolati; ed in alto da dolomia stratificata. Questa è scura nella porzione inferiore, e chiara e spesso silicifera nella superiore: la parte più alta della dolomia scura racchiude dei calcari dolomitici fortemente bituminosi.

Nella dolomia massiccia sottostante agli scisti marnoso-calcarei ho osservato dei grossi Megalodonti e qualche *Sphaerocodium*. Negli scisti marnoso-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia dell'Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> Devo questi risultati agli amorevoli consigli ed aiuti di cui mi è largo il prof. Bassani. Egli permetta quindi che gli esprima pubblicamente la mia vivissima gratitudine.

calcarei, che finora erano passati inosservati, ho raccolto le seguenti specie :

|                                            |                                                |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <i>Estheria minuta</i> , Goldf. sp.        | <i>Cassianella tenuistria</i> , Münst. sp.     |
| <i>Pseudomelania Münsteri</i> , Wissm. sp. | <i>Hoernesia bipartita</i> , Mér. sp.          |
| <i>Dentalium undulatum</i> , Münst.        | <i>Myophoria vestita</i> , v. Alb.             |
| <i>Avicula decipiens</i> , Sal.            | <i>Cardita Gumbeli</i> , Pichl.                |
| <i>Cassianella Beyrichi</i> , Bittn.       | <i>Cardita latemarensis</i> , Phil.            |
| <i>Cassianella decussata</i> , Münst. sp.  | <i>Cardita petaloidea</i> , Costa sp.          |
| <i>Cassianella gryphaeata</i> , Münst. sp. | <i>Protocardium rhaeticum</i> , Mér.           |
| <i>Cassianella Napolii</i> , Costa sp.     | <i>Lingula</i> aff. <i>tenuissima</i> , Bronn. |

Nei calcari scuri reticolati, che fanno insensibilmente continuazione agli scisti sottostanti, e nella porzione inferiore della dolomia massiccia chiara immediatamente soprastante si osservano numerosissimi

*Sphaerocodium Bornemanni*, Rothpl.

In base a questi varii elementi paleontologici ascrivo quindi al S. Cassiano-Raibl, che ritengo costituire un solo piano, la dolomia massiccia inferiore, gli scisti, assai bene confrontabili a quelli della Punta delle Pietre Nere, i calcari scuri e la porzione inferiore della dolomia massiccia superiore.

Questa dolomia massiccia superiore, mentre alla base è gremita, come ho detto, di *Sphaerocodium*, diviene poi, salendo, subito quasi affatto sterile, e tale si conserva per tutta la sua restante altezza, contenendo solo verso l'alto qua e là qualche rara plaga fossilifera, in cui ho trovato le seguenti specie:

|                                         |                                                          |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <i>Coelostylina conica</i> , Münst. sp. | <i>Meg. Hoernesii</i> , var. <i>elongata</i> , Frech     |
| <i>Megalodus complanatus</i> , Gumb.    | <i>Megalodus Loczyi</i> , Hoern.                         |
| <i>Megalodus Damesi</i> , Hoern.        | <i>Megalodus triqueter</i> mut. <i>pannonica</i> , Frech |
| <i>Megalodus Gumbeli</i> , Stopp.       |                                                          |
| <i>Megalodus Hoernesii</i> , Frech      | <i>Trigonodus</i> aff. <i>postrablensis</i> , Frech.     |

Nella dolomia stratificata scura soprastante, che è compatta ed assai tenace, ed ancora meno fossilifera della precedente, non ho raccolto che poche specie, tra le quali ho determinato:

|                                        |                                                      |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <i>Acteonina scalaris</i> , Münst. sp. | <i>Arcomya Sansonii</i> , Sal.                       |
| <i>Promatildia tyrsoecus</i> , Kittl   | <i>Trigonodus</i> aff. <i>postrablensis</i> , Frech. |

Ben più importanti dal punto di vista paleontologico sono i superiori calcari dolomitici bituminosi. Questi fornirono al Costa la bellissima ittiofauna di Giffoni, che, come è noto, il Bassani dimostrò identica a quella della Dolomia principale di Seefeld e di Lumezzane. Essi racchiudono anche, ma solo nella remota regione del Pettine e dintorni, degli strati o, piuttosto, delle lenti di ottima lignite, purtroppo poco spesse e poco estese.



Infine nella dolomia stratificata chiara soprastante ho raccolto, oltre a molte minute *Gyroporellae*, una fauna non meno interessante di quella rinvenuta negli scisti marnoso-calcarei. Ecco le specie che per ora vi ho determinate:

|                                               |                                            |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>Gosseletina Calypso</i> , Lbe sp.          | <i>Gervilleia exilis</i> , Stopp. sp.      |
| <i>Stuorella subconcava</i> , Münster. sp.    | <i>Gervilleia De Lorenzoi</i> , n. sp.     |
| <i>Worthenia coronata</i> , Münster. sp.      | <i>Myoconcha gregaria</i> , Bittn.         |
| <i>Worthenia Escheri</i> , Stopp. sp.         | <i>Myoconcha Mülleri</i> , Gieb. sp.       |
| <i>Worthenia Plutonis</i> , Kittl             | <i>Macroodus imbricarius</i> , Bittn.      |
| <i>Worthenia spuria</i> , Münster. sp.        | <i>Macroodus juttensis</i> , Pichl.        |
| <i>Neritopsis Costai</i> , Bass.              | <i>Palaeoneilo praeacuta</i> , Klipst. sp. |
| <i>Neritopsis pauciornata</i> , Wöhrm.        | <i>Anoplophora Münsteri</i> , Wissm. sp.   |
| <i>Purpuroidea crassenodosa</i> , Klipst. sp. | <i>Myophoriopsis Bassanii</i> , n. sp.     |
| <i>Coelostylina conica</i> , Münster. sp.     | <i>Megalodus anceps</i> , Lbe sp.          |
| <i>Avicula falcata</i> , Stopp.               | <i>Megalodus rostratus</i> , Lbe sp.       |
| <i>Avicula Gea</i> , d'Orb.                   | <i>Gonodus Mellongi</i> , Hauer sp.        |
| <i>Mysidioptera Cainalli</i> , Stopp. sp.     | <i>Gonodus subquadratus</i> , Par. sp.     |
| <i>Mysidioptera Wöhrmanni</i> , Sal.          | <i>Amphiclina unguolina</i> , Bittn.       |

È bene rilevare che queste specie, fra le quali predominano quelle di S. Cassiano, associate principalmente a quelle di Raibl, furono da me raccolte in gran parte a Pizzo Autolo, in strati che sono certamente sovrapposti a quelli a lignite con ittiofauna della Dolomia principale. Questa sovrapposizione parve anche evidente al prof. De Lorenzo, che, da me pregato, si recò sul luogo a verificarne le condizioni tettoniche: della qual cosa qui lo ringrazio sentitamente.

Includo per ora nella Dolomia principale tutti i membri testè indicati, cioè la porzione superiore della dolomia massiccia superiore, la dolomia stratificata oscura, i calcari dolomitici ittiolitiferi e la dolomia stratificata superiore; ma non posso tacere che il fatto di avere ritrovato molti fossili del S. Cassiano e del Raibliano certamente al di sopra dei pesci della Dolomia principale, aggiunto all'altro fatto, già ripetutamente osservato, come nota il Di-Stefano, della frequente presenza nella Dolomia principale di forme di orizzonti triasici più bassi, mi fa fortemente sospettare, per quanto ciò possa sembrare a molti inammissibile, che il S. Cassiano-Raibl e la Dolomia principale debbano raggrupparsi in un sol piano, o per lo meno che essi, sia paleontologicamente che stratigraficamente, sieno collegati tra loro in modo assai più intimo di quanto finora in generale si ammetta in base allo studio del Trias delle Alpi. Certo è che nella regione da me esaminata la distinzione fra S. Cassiano-Raibl e Dolomia principale è assolutamente artificiale e forzata dai punti di vista litologico, stratigrafico e paleontologico.

Riassumendo, ecco come sono costituiti e disposti i sedimenti triasici dei Monti Picentini, e come sarebbero alla meglio da parallelizzare, ritenendo corrispondente al vero l'attuale suddivisione del Trias alpino:

|                        |                    |                                                                                                                                             |
|------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Trias superiore</i> | Dolomia principale | Dolomia stratificata chiara<br>Calcari dolomitici ittiolitiferi<br>Dolomia stratificata oscura<br>Dolomia massiccia a Megalodonti           |
|                        | S. Cassiano-Raibl  | Dolomia massiccia a <i>Sphaerocodium</i><br>Calcari scuri reticolati<br>Scisti marnoso-calcarei<br>Dolomia massiccia a <i>Sphaerocodium</i> |
| <i>Trias medio</i>     | Ladinico           | Scisti argilloso-marnoso-silicei<br>Calcari scuri siliciferi<br>Calcari a liste e noduli di selce                                           |

Aggiungo però che in questo schema sono trascurate molte variazioni, come la mancanza di marne tra la dolomia massiccia inferiore e la superiore (p. es. nella valle di Calvanico); la presenza di lenti di selce nella dolomia stratificata chiara (p. es. a Sud-Est di Piazza di Pandola); la rara comparsa di stratificazione in mezzo alla dolomia massiccia, e, viceversa, il frequente aspetto massiccio in dolomie lateralmente stratificate; la frequenza di dolomie fra i sedimenti del Trias medio, ed altre modalità, che non è il caso di riportare in una nota preventiva.

Sui terreni del Trias superiore ora menzionati poggia un calcare grigio, compatto, quasi ceroide, a fossili spatizzati, spesso a struttura oolitica con cemento cristallino incolore. L'aspetto di questo calcare, che è assai caratteristico, sia in massa che nella frattura fresca, mi fa essere certo ch'esso è la continuazione di quello identico che ricopre il Trias al Massico, al S. Angelo Albino e al Parco di Mercato S. Severino, e che affiora nell'isola di Capri, al Pizzo Acuto di Nocera ed in molti altri punti dell'Appennino meridionale. Sarebbe quindi assai importante determinarne esattamente l'età; invece al Massico, dove sottostà a calcari urgoniani, è stato indicato come probabile Lias dal Cassetti e dal Baldacci; a Capri, dove affiora alla base del Monte Solaro, fu compreso nel Titonico dall'Oppenheim; e negli altri luoghi indicati non ha richiamato l'attenzione, ma viene implicitamente incluso nel Cretaceo. Che in fatto poi sia Cretaceo, mentre me lo confermerebbero delle Nerinee, in esso da me rinvenute, le quali sembrano affini ad altre cretacee, d'altra parte me ne fanno dubitare delle sezioni di bivalvi a guscio sottile, cuoriformi, che si direbbero di Megalodonti. Spero di poter essere in seguito più esplicito mercè la determinazione dei pochi fossili a stento finora raccolti ed il ritrovamento di altri. Intanto è utile notare che in questo calcare è talvolta intercalata qualche massa di dolomia bianca, sac-

caroide, spesso farinosa, come alla Costa, presso Mercato S. Severino, e a S. Maria a Monte, presso Nocera; e che esso poggia in discordanza sul Trias, riposando ora sulla dolomia stratificata, come al Varco del Pruno, ora su quella massiccia sottostante, come a Terra Vecchia.

Sui sedimenti ascritti al Cretaceo, che coronano i Monti Picentini, non posso ancora riferire nulla di mio. Certo però non sono cretacei « i calcari a Rudiste che », secondo il De Amicis, « formano la cima del M. Pettine (950 m. sul mare) ». Nè al Pettine (m. 1045), nè nella vicina cima alta 950 m., nè nei dintorni vi sono calcari a rudiste: la cima del Pettine è fatta di dolomia stratificata chiara; quella vicina alta 950 m., di dolomia stratificata oscura.

I sedimenti mesozoici, di cui risulta essenzialmente la regione studiata, costituiscono nell'insieme delle enormi pile di strati, tra i quali sono intercalati grandi ammassi dolomitici, inclinate generalmente tra Nord-Ovest e Nord-Est ed attraversate da numerose fratture longitudinali e trasversali. Le zolle pressochè rettangolari, derivanti da questi due sistemi di fratture ortogonali, si presentano in generale spostate a gradinate oblique verso Sud. Queste gradinate sono però spesso interrotte da scaglioni protuberanti, perchè meno sprofondati di quelli vicini. In relazione a questa tettonica molto semplice, in generale i monti staccati risultano da zolle isolate, i dorsali allungati da zolle allineate, e le valli, specialmente le principali, corrispondono ai due sistemi di fratture. Le sorgenti, almeno le più importanti, si hanno quasi tutte al contatto dei calcari scuri reticolati (ai quali, come s'è visto, sono associati e sottoposti gl'impermeabili scisti calcareo-marnosi) con la dolomia massiccia soprastante.

Le estreme falde di questo gruppo montuoso sono lambite a Sud-Est da depositi eocenici, formati da calcari marnosi, scisti argillosi ed argille. Questi depositi poggiano in discordanza su quelli mesozoici.

Il fondo delle valli è occupato dal Quaternario, che risulta principalmente di materiali alluvionali, di solito incoerenti, a cui si associano, specialmente in alto, dei tufi vulcanici sciolti, in prevalenza trachitici, ricchi di pomici e più o meno alterati. Tra questi ultimi, nella valle di Fisciano, fin oltre Calvanico, è compreso del tufo trachitico coerente, grigio, o rossastro per alterazione, sonoro: il così detto tufo campano. Qua e là, al di sotto dei materiali anzidetti, si nota del *lehm* con pomici alterate e del *lehm* senza pomici; quest'ultimo probabilmente di origine lacustre ed anteriore all'attività vulcanica della Campania. Scarsi depositi di travertino ancora in formazione fiancheggiano qualche corso d'acqua.

Tutti questi materiali quaternarii si presentano per lo più terrazzati per effetto dei corsi d'acqua, che li incidono più o meno profondamente, determinandovi delle belle sezioni naturali.

Il Quaternario, oltre a costituire tali terrazzi alluvionali, ricopre pure



dei terrazzi di erosione, che intaccano qua e là i monti studiati e quelli vicini. Su questi terrazzi, ora per la prima volta notati in questa parte dell'Appennino, non posso fornire per il momento che scarsi particolari. Essi sono rappresentati in generale da più serie di altipiani frequentemente interrotti da gole di erosione o da valli trasversali, i quali vanno declinando nello stesso senso della relativa valle principale, ma in grado assai meno notevole ed i cui cigli per lo più precipitano rapidamente verso la sottostante valle e le vallecole laterali. Essi s'incontrano a varie altitudini, fin oltre i mille metri; sono incisi uniformemente nelle diverse rocce in modo indipendente dalla resistenza assai varia di esse; e sono di solito ricoperti per altezza notevole, crescente verso l'asse della valle principale, da banchi di conglomerato, spesso ammantati da tufi sciolti. I banchi di conglomerato hanno spessore variabile, e risultano ordinariamente delle stesse rocce che affiorano in sito, alle quali però qualche volta sono associate altre rocce, che ora non si trovano a monte dei posti ove questi banchi vengono osservati. I frammenti, per solito ad angoli smussati, sono cementati da calcite per lo più compatta e ferruginosa, qualche volta cristallina ed incolore, di origine concrezionare. I tufi sciolti, quando non sono stati asportati dall'acqua, si trovano costantemente sopra e mai in mezzo al conglomerato; hanno lo spessore di qualche metro, e sono in uno stato piuttosto avanzato di alterazione. È anche degno di rilievo che un conglomerato simile a quello che ricopre i terrazzi di erosione si trova pure, in banchi pressochè orizzontali, sul cocuzzolo di colline o sulla sommità di alti speroni montuosi che risultano di roccia affatto diversa da quella predominante nel conglomerato. Così, p. e., lo sperone dolomitico che termina ad Est di Piazza di Pandola ha i punti più sporgenti della vetta costituiti da un conglomerato risultante quasi esclusivamente di quel calcare grigio, spesso oolitico, che ho notato ricoprire in discordanza il Triasico, e che non si trova in posto a meno di parecchi chilometri di distanza. È assai probabile che codesti elevati e spesso isolati cappelli o manti di conglomerato ricoprano anche essi dei residui di terrazzi rimasti isolati in seguito al regresso dei solchi vallivi verso le vette.

Ad ogni modo questi terrazzi, formatisi assai probabilmente nel periodo tra gli ultimi tempi del Pliocene e le prime grandi conflagrazioni vulcaniche della Campania, erano molto estesi e frequenti. Ora non ne rimane che qualche lembo; il resto è stato eroso per effetto soprattutto delle consecutive emersioni. L'erosione ha dunque avuto un'importanza grandissima nel fine modellamento di quelle montagne; ed infatti la massima parte delle valli, pur dovendo, specialmente le maggiori, come ho detto innanzi, la loro origine alla tettonica, si mostrano però notevolmente modificate dalla erosione, e le altre sono state prodotte esclusivamente da questa.

Geologia. — *Cenni geologici sul Monte Malbe presso Perugia.*

Nota di PAOLO PRINCIPI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Il Monte Malbe appartiene a quella serie di affioramenti mesozoici, che, dopo avere formato il Monte Tezio ed il Subasio riappare maggiormente sviluppata nei dintorni di Terni, di Narni, e di Amelia.

Esso è situato precisamente ad ovest della collina di Perugia, da cui dista in linea retta appena due chilometri e mezzo. La sua massima lunghezza, tenendo conto dei varî frammenti che costituiscono il gruppo montuoso esaminato, è di circa 12 km.; la sua massima larghezza è di quasi 5 km. La vetta principale, situata nel versante ovest, raggiunge i 652 m.

Il Verri, Lotti e Merciai vi fecero già qualche studio.

Le formazioni del Monte Malbe e delle sue dipendenze sono tutte sedimentarie e si possono dividere nella seguente serie, a principiare dalle più profonde:

*Dachstein, Retico, Giuraliassico, Cretaceo, Eocene.* Il sistema giuraliassico comprende, poi, quattro piani: Lias inferiore, Lias medio, Lias superiore, Titonico.

Alcuni di questi terreni sono ben caratterizzati dalla fauna che in essi si riscontra; degli altri la determinazione non fu possibile in base ai fossili, dei quali non si potè scoprire alcuna traccia; ma venne fatta considerando le analogie che essi presentano con altri terreni fossiliferi dell'Appennino centrale.

Il *Dachstein* è rappresentato da calcari cavernosi brecciformi, grigiocupi con *Megalodus Gumbeli* Stopp.

Il *Retico* è formato da calcari scuri, intramezzati da scisti marnosi e contenenti numerosi e piccoli lamellibranchi, gasteropodi e brachiopodi.

Le specie trovate sono le seguenti:

|                                 |                                            |
|---------------------------------|--------------------------------------------|
| <i>Natica subovata</i> Münster. | <i>Modiola subcarinata</i> Bitt.           |
| <i>Naticopsis nova</i> sp.      | <i>Modiola pygmaea</i> Münster.            |
| <i>Chemnitzia</i> sp. ind.      | <i>Dimya intusstriata</i> Emm.             |
| <i>Anomia alpina</i> Opp.       | <i>Nucula subobliqua</i> D'Orb.            |
| <i>Anomia striatula</i> Opp.    | <i>Pecten Hehlii</i> D'Orb.                |
| <i>Anomia Mortilleti</i> Stopp. | <i>Pecten</i> sp. ind.                     |
| <i>Avicula Dofanae</i> Bitner.  | <i>Rhynchonella portuvenereensis</i> Capp. |
| <i>Mytilus liasinus</i> Terq.   | <i>Rhynchonella nova</i> sp.               |
| <i>Mytilus</i> sp. ind.         | <i>Encrinus granulatus</i> Münster.        |
| <i>Modiola rustica</i> Terq.    | <i>Cidaris</i> sp. ind.                    |

Ad est del Toppo Tanella, nei calcari retici, si trovano dei depositi di gesso a struttura saccaroide, simili ai gessi che si trovano nella valle sottostante di S. M. di Cenerente; è probabile che questa formazione gessosa rappresenti il risultato della trasformazione del carbonato in solfato per opera di sorgenti solforose e di putizze.

Il *Lias inferiore* compare sotto forma di calcari compatti biancastri, attraversati da numerose fenditure o litoclasti; essi sono ricchi di tracce di residui organici, i quali si scorgono sulla superficie della roccia esposta alla erosione meteorica, e, quantunque difficilmente isolabili, si possono nella maggior parte dei casi riferire a gasteropodi, e ad articoli di crinoidi.

La roccia appartenente al *Lias medio* è data da un calcare grigio regolarmente stratificato, con letti e noduli di selce.

Il *Lias superiore* è ben distinto per la sua fauna caratteristica. Le specie trovate sono le seguenti:

|                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>Phylloceras Spadae</i> Mgh.        | <i>Hildoceras comense</i> De Buch.    |
| " <i>Capitanei</i> Cat.               | " <i>erbaense</i> Hauer.              |
| " <i>selinoides</i> Mgh.              | " <i>Mercatii</i> Hauer.              |
| " <i>Doderleinianum</i> Cat.          | " sp. ind.                            |
| " <i>frondosum</i> Reynes.            | <i>Harpoceras fallaciosum</i> Bayle.  |
| <i>Lytoceras cornucopiae</i> Y. et B. | " <i>falciferum</i> Sowerb.           |
| " <i>Dorcadis</i> Mgh.                | " <i>discoidale</i> Whrigt.           |
| " <i>spirorbis</i> Mgh.               | <i>Coeloceras subarmatus</i> Y. et B. |
| " <i>veliferum</i> Mgh.               | <i>Hammatoceras Reussi</i> Hauer.     |
| <i>Hildoceras bifrons</i> Brug.       |                                       |

Il *Titoniano* è rappresentato da una formazione diasprina, costituita da strati silicei scistosi rossi e verdicci e da calcari grigi con selce verdastra sottilmente stratificati. È da notare come a nord-ovest del podere Romitorio esso si trova direttamente sui calcari biancastri del *Lias inferiore*.

A questo terreno fanno seguito in alcuni punti degli strati di calcare di notevole potenza, limitati nella parte superiore da scisti grigi, rossastri, giallastri con numerose fucoidi. Ora è stato dimostrato come gli scisti a fucoidi dell'Appennino centrale debbano ascriversi all'*Albiano* o *Neocomiano superiore*; e perciò quegli strati calcarei che si trovano tra i diaspri titonici e i suddetti scisti varicolori possono appartenere alla parte inferiore del cretaceo.

In alcuni luoghi al di sopra della zona scistosa a fucoidi compaiono altri calcari biancastri con noduli o lenti di selce, i quali fanno graduale passaggio al calcare rosato del *Senoniano inferiore*.

Il *Senoniano* è rappresentato pure da calcari marnosi scistosi rosso-cupi e privi di selce, ed in alto dalla scaglia cinerea costituita da scisti calcarei



grigi e verdicci, che potrebbero anche rappresentare la parte inferiore dell'Eocene.

Dei terreni più recenti che circondano il gruppo mesozoico, il più riccamente rappresentato è l'*Eocene* costituito da una rilevante zona di argilloscisti, di arenarie e di marne. Solamente verso la parte sud-ovest e precisamente verso Ellera il monte secondario viene a contatto con i depositi travertinosi del Quaternario, e così pure sotto Migiana e Capocavallo si trovano abbondanti le formazioni alluvionali del Quaternario.

La tettonica del Monte Malbe si presenta assai complessa; in generale però si può dire che l'insieme dei rilievi descritti costituisce una cupola elissoidale incompleta per la mancanza dei terreni dal lias medio alla creta nella parte nord-est, cioè dal Toppo del Boschetto fino a Migiana e nella parte di M. Torrazzo e del colle del Cardinale. Questa mancanza, per le condizioni stratigrafiche dei vari terreni, mal si spiega con un'erosione; sembra più probabile invece l'esistenza di una faglia, che abbia troncato il monte nella parte nord-est. Noteremo, poi, come vere trasgressioni si verifichino tra il Senoniano ed il Neocomiano e tra il Titonico ed il Lias superiore; trasgressioni del resto che si riscontrano anche in altre regioni dell'Umbria, e che forse sono dovute più a dislocazioni degli strati, che a discordanze di sedimentazione.

Nel Monte Malbe si osserva la struttura carsica, che si manifesta colla presenza di grandi accumuli di terra rossa, di sprofondamenti o doline più o meno ampie e di piccoli *karren*. Le doline presentano due tipi principali con qualche deviazione dalla forma normale. Due di esse, il cui rapporto tra l'asse maggiore e la profondità oscilla intorno a 7 si possono ascrivere al tipo delle doline a piatto, altre, invece, il cui rapporto suddetto oscilla intorno a 4, sono da riferirsi al tipo delle doline a imbuto.

In una valle di non molta entità situata sotto le pendici orientali del Monte Malbe si trovano dei depositi di una terra incoerente e grigiastrea, chiamata volgarmente cenere, e da cui deriva anche il nome del luogo *Cenerente*.

Questi depositi stanno in stretta relazione colle roccie retiche e del *Dachstein* che formano il lato ovest della valle, ed infatti derivano da un disgregamento e da un minutissimo disfacimento delle roccie stesse.

Geologia. — *Echini fossili del miocene medio dell'Emilia.*  
Nota di GIUSEPPE STEFANINI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

La ricchezza della fauna echinologica del miocene Emiliano è già nota per i lavori del dott. A. Manzoni e dell'Ab. G. Mazzetti, illustranti le collezioni da loro stessi raccolte. Di queste, la prima trovasi per la maggior parte al Museo di Paleontologia dell'Istituto Superiore di Firenze, l'altra è conservata nel Museo di Geologia dell'Università di Modena, ed è stata posta a mia disposizione dalla somma cortesia del prof. D. Pantanelli. Ma un lavoro di revisione e di coordinamento di questo stesso materiale si imponeva, ed io mi sono accinto ad esso da tempo; talchè sono oggi in grado di annunziarne i primi risultati.

Le specie da me studiate sono in numero di 58, distribuite in 28 generi. Eccone la nota:

SPATANGIDI.

*Spatangus corsicus* Des. — Molasse di Montese e S. Maria Vigliana. Marne di Praduro e Sasso, Guiglia, Pavullo.

" *delphinus* Deffr. — Molasse di Montese e Salto.

" *austriacus* Lbe. — Molasse di Montese, S. Maria Vigliana e Serra dei Guidoni. Marne di Praduro e Sasso, Guiglia e Pantano.

" n. s. — Marne di Praduro e Sasso.

" *subconicus* Mazz. [= *Botto Miccai* Air. non Vin.]. — Molasse di Montese. Marne di Praduro, Guiglia e Pantano.

" *aequedilatatus* Mazz. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra. Marne di Guiglia e Pantano.

*Mariania Marmorae* (Ag. et Des.) Air. — Molasse di Serra.

*Manzonia Pareti* (Manz.) Pom. — Molasse di Montese? Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.

*Brissoides pressus* (Mazz.) [= *Euspatangus Melii* Air.]. — Lago, Viazzano.

" sp. — Molasse di Montese.

*Trachypatagus Peroni* Cott. — Molasse di Serra.

*Sarsella anteroalta* Greg. — Molasse di Salto.

BRISSIDAE.

*Macropneustes Saheliensis* (Pom.) — Molasse di Montese e Serra.

" n. s. — Molasse di Montese e Vigliana.

" sp. — Molasse di Montese e Serra.

*Metalia* sp. — Molasse di Serra.

*Brissus* sp. — Molasse di Montese.

- Brissopsis Borsonii* (Sism.) Ag. et Des. — Molasse di Montese e Serra. Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.
- " cfr. *Sismondæ* Agass. — Molasse di Vigliana, Salto (?) e Serra (?).
- Schizaster eurynotus* Agass. — Molasse di Montese, Salto, Vigliana. Marne di Guiglia.
- " *Desori* Wright. — Molasse di Montese, Salto, Serra. Marne di Praduro e Guiglia.
- " *Parkinsoni* (Défr.) Agass. — Molasse di Montese, Salto e Vigliana.
- " *Bellardii* Agass. — Molasse di Montese, Salto e Vigliana.
- " *trigonalis* Mazz. — Molasse di Montese e Salto.
- Opissaster Lovisatoi* Cott. var. *inflatus* (Mazz.). — Molasse di Salto, Vigliana, Serra. Marne di Guiglia.
- " " var. *truncatus*. (Mazz.). — Molasse di Montese e Salto.
- " " var. *gibbus* (Mazz.). — Molasse di Montese e Salto (?).
- " n. sp. — Molasse di Montese.
- Pericosmus latus* Agass. — Molasse di Vigliana, Serra, Montese (?) e Salto (?).
- " *Edwardsii* Agass. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra.
- " *Orbignyi* Cott. — Molasse di Serra. Marne di Praduro e Sasso.
- " *callosus* Manz. — Molasse di Montese. Marne di Praduro e Sasso.
- Cyclaster* sp. — Molasse di Vigliana.
- Dictyaster* n. g. *malatinus* (Mazz.) — Molasse di Vigliana, Serra e Rocca Malatina. Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.
- " n. s. Molasse di Montese e Vigliana. Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.
- Gregoryaster Grateloupi* (Sism.) Lamb. [= *G. (Pericosmus) coranguinum* (Greg.) Lamb.]. — Molasse di Vigliana e Serra.

#### ECHINOCORYDAE.

- Toxopatagus italicus* (Manz.) Pom. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra. Marne di Praduro e Guiglia.
- Heterobrissus Montesii* Manz. et Mazz. — Molasse di Montese. Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.

#### CASSIDULIDAE.

- Tristomanthus* n. s. — Molasse di Serra.
- Pliolampas marginatus* (Mazz.). — Molasse di Montese e Salto.
- Echinolampas angulatus* Mér. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra. Marne di Pavullo.
- " n. s. — Molasse di Montese e Vigliana (?).



- Echinolampas* n. s. — Molasse di Montese.  
" n. s. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra.  
" *plagiosomus* (Ag. et Des.) Cott. — Molasse di Vigliana.  
" *montesiensis* Mazz, (= *Heteroclypeus elegans* Air.). — Molasse di Montese, Vigliana e Serra.

SCUTELLINIDAE.

- Echinocyamus* cfr. *Studer* (Sism.) Des. — Molasse di Serra.

ECHINIDAE.

- Psammechinus* sp. — Molasse di Montese.  
*Hipponoe Parkinsoni* (Agass.) Cott. — Molasse di Montese e Salto.

CIDARIDAE.

- Phyllacanthus florescens* (Air.). — Molasse di Montese.  
" *verticillum* (Mazz.). — Marne di Iola.  
*Cidaris avenionensis* Desm. — Molasse di Montese.  
" *rosaria* (Bronn.) Mich. — Molasse di Montese.  
" cfr. *tessurata* Menegh. — Marne di Pantano.  
" *Peroni* Cott.  
" n. s. — Marne di Pavullo.  
*Dorocidaris papillata* (Leske) Agass. — Molasse di Montese. Marne di Praduro e Sasso e Guiglia.  
*Tylocidaris* n. s. — Molasse di Montese, Vigliana e Serra.

Di queste, 10 sono specie nuove, 9 altre sono specie fino ad oggi esclusive delle formazioni in studio, e a 6 non ho creduto attribuire un nome specifico, perchè rappresentate da esemplari unici o non ben conservati. Le altre 33 sono specie già note come appartenenti ad altre formazioni quasi tutte del miocene medio per lo più della regione mediterranea: d'Algeria, di Malta, di Corsica e Sardegna, dell'Italia centrale (Umbria, Lazio, Marche) e settentrionale (Piemonte e Liguria), delle molasse del mezzogiorno di Francia, dello Schlier austriaco ecc.

In complesso, adunque, i dati paleontologici sono notevolmente concordi nel presentarci la fauna echinologica dell'Emilia come una fauna appartenente al miocene medio, includendo in questo anche il *Globigerina limestone* di Malta e la Molassa Burdigaliana di Vence. Non è esatta l'opinione che attribuiva al Miocene inferiore parte dei fossili da me esaminati. Con tale conclusione non contrasta il fatto del ritrovamento di alcune specie di tipo assai più antico, miste a quelle mioceniche, poichè se il tipo di esse realmente è antico, le specie sono nuove e nettamente distinte.

Aggiungerò che questi risultati paleontologici sono perfettamente con-

cordi con le osservazioni stratigrafiche che mi è stato dato di fare, esaminando le formazioni onde provengono i fossili.

Anche la equivalenza cronologica delle molasse e arenarie — costituenti ordinariamente le parti più elevate degli affioramenti — con le marne, trova dei validissimi argomenti in suo favore nell'esame dettagliato delle località ove i fossili sono stati rinvenuti e nel numero delle specie comuni, pari a 17, contro 36 esclusive della molassa e 5 esclusive delle marne. D'altro canto, ponendo in relazione con le località stesse le diversità di quegli affioramenti si ha una nuova conferma dell'ipotesi, che la diversa natura litologica sia dovuta a differenze di facies di un medesimo mare.

Degni di speciale considerazione mi sembrano alcuni echini di tipo antico cui ho già fatto allusione, quale il *Toxopatagus italicus* (Manz. sub *Hemipneustes*) che appartiene alla famiglia — prevalentemente sviluppata nel mesozoico — degli Echinocoridi, e che ha i suoi più prossimi parenti tra gli echini della creta; tale altresì l'*Heterobrissus Montesii*, che, sebbene vicino a fossili terziari delle Indie Occidentali e a specie viventi, appartiene a questa stessa famiglia, nella quale coi suoi affini, costituisce un gruppo interessante di forme che sembrano rappresentare l'anello di congiunzione tra Cassidulidi e Spatangidi (s. l.). Può essere qui menzionata anche una nuova specie di *Tylocidaris*, genere fino ad oggi noto solo nella creta, sebbene nei Cidaridi la mutabilità sia assai minore che nelle altre famiglie degli echini, e perciò appaia meno strano il loro ricomparire in formazioni cronologicamente molto lontane. Questi echini, insieme al gen. *Cleistechinus* De Lor., fossile nella contemporanea formazione marnosa delle Marche (Camerino) ma non mai ritrovato — che io sappia — nell'Emilia, costituiscono un gruppetto assai numeroso di generi di tipo antico. Ora è noto che anche nelle maggiori profondità dei mari attuali sono state dragate specie appartenenti a tipi ritenuti fino allora estinti, conservatisi invece quasi senza modificazioni negli abissi marini.

Ma l'interesse maggiore del mio studio sta forse nella grande ricchezza delle collezioni, che ne sono l'oggetto. Gli echini da me esaminati oltrepassano il numero di due mila: la maggior parte delle specie sono rappresentate ciascuna da parecchie decine di individui, alcune da oltre cento. In queste condizioni, anche se lo stato di conservazione non è perfetto — come non di rado succede — le descrizioni possono essere completate desumendo i caratteri da diversi individui; quando — beninteso — si abbia la massima prudenza nell'assicurarsi della loro identità.

Inoltre l'esame comparativo di tutti questi individui rivela quasi sempre una notevole variabilità nell'ambito della specie: talora si hanno anzi vere e proprie serie di lento e graduato passaggio. Questa variabilità, che raramente si può osservare nelle collezioni di fossili, non è priva d'importanza e di significato.

Chimica. — *La costituzione dei sali di Roussin* <sup>(1)</sup>. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La costituzione dei cosiddetti sali di Roussin costituisce tuttora una delle questioni più interessanti della chimica inorganica. Come il lungo lavoro analitico di circa mezzo secolo ha stabilito, e come hanno anche confermato recenti ricerche <sup>(2)</sup>, ai nitrosolfuri della cosiddetta epta-serie, quelli che si ottengono più comunemente, per l'azione combinata di solfuro e di nitrito alcalino sui sali ferrosi o ferrici, spetta la formola più semplice  $RFe_4S_3(NO)_7$ , dove R è un catione monovalente. Il problema della costituzione si presenta al primo esame della formola: a quale grado di ossidazione sono contenuti nell'anione complesso il ferro, lo zolfo e l'azoto. L'ipotesi più semplice è che l'azoto e l'ossigeno siano combinati atomo ad atomo, che lo zolfo agisca da bivalente come nei solfuri comuni. Con la domanda a qual grado di ossidazione sia contenuto il ferro, sorge la questione se i gruppi NO esercitino tutti o in parte delle valenze come quelle che tale aggruppamento dispiega nello ione complesso del nitroprussiato, oppure dispieghino una valenza negativa, alogenica. Ammesso lo zolfo bivalente, per ammettere che i gruppi NO si comportino tutti come molecole neutre di addizione, occorre supporre che il ferro sia contenuto in uno stato speciale di riduzione, per lo meno in parte, da esercitare una valenza inferiore a quella minima comunemente manifestata. Volendo escludere tale ipotesi, si è condotti ad ammettere che il gruppo NO si comporti per lo meno parzialmente come monovalente; ma un tale gruppo legato ad atomi metallici, fungendo come negativo, monovalente, non esiste di per sè, esso si accoppia con se stesso nell'aggruppamento dell'acido iponitroso, come sappiamo dalle ricerche di Angeli sulla biossiammoniaca <sup>(3)</sup>. Quindi in questa ipotesi nei sali di Roussin vi sarebbe contenuto il residuo bivalente  $N_2O_2$  dell'acido iponitroso. Che tutti i sette gruppi nitrosilici appartengano all'acido iponitroso dipende dalla valenza del ferro, nell'ipotesi più semplice, ammesso che il ferro agisca tutto da trivalente, tutti quei gruppi sarebbero monovalenti; ossia dell'acido iponitroso. Se anche parzialmente il ferro fosse contenuto allo stato ferroso, alcuni gruppi nitrosilici si dovrebbero considerare come

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> I. Bellucci e D. Venditori, Gazz. chim., 1905, II, 518.

<sup>(3)</sup> Angelo Angeli ha anche notato che il biossido di azoto, quando agisce chimicamente, si comporta sempre come  $N_2O_2$ . Memoria della R. Accademia dei Lincei, Serie V, volume V, 1905, pag. 83.



molecole neutre di biossido di azoto: le ricerche e le considerazioni che esporrò tenderebbero ad escludere tale supposizione.

Che l'aggruppamento NO sia contenuto come monovalente nei sali di Roussin ammise pure O. Pavel <sup>(1)</sup>; egli ammetteva che quel gruppo agisse come nell'iponitrito di argento, allora noto nella formola semplice; ma per spiegare il passaggio dei nitrosolfuri a nitroprussati per azione dei cianuri metallici, supponendo egli in questi il ferro contenuto a metà come tetravalente e a metà come bivalente, ammise che questo elemento fosse contenuto in eguale stato anche nei nitrosolfuri. Con questo a lui sfuggì l'intimo meccanismo della formazione dei nitrosolfuri, se pure concepì la riduzione del nitrito alcalino ad iponitrito. I fenomeni caratteristici della formazione degli eptanitrosolfuri di ferro sono dovuti al comportamento particolare del ferro allo stato di solfuro. L'ossido ferroso agisce comunemente sui nitriti riducendo l'azoto fino ad ammoniaca; in condizioni speciali, non ancora nettamente stabilite, può ridurre i nitriti ad iponitriti <sup>(2)</sup>. Il solfuro ferroso possiede proprietà riducenti meno spiccate, ma pure notevoli; voglio ricordare la sintesi dell'eptanitrosolfuro di ferro e ammonio operata da Hofmann e Wiede <sup>(3)</sup> facendo passare una corrente di biossido di azoto in acqua in cui era sospeso del solfuro ferroso. In questo caso è evidente la riduzione del biossido fino ad ammoniaca; e nella mia ipotesi, in via intermedia, la riduzione parziale ad acido iponitroso, riduzione collegata al passaggio del ferro a composto ferrico. Il persistere dell'acido iponitroso è dovuto con grande probabilità alla minore attività riducente del solfuro ferroso rispetto all'ossido, come anche alla stabilità relativamente notevole dello ione complesso. Roussin preparò la prima volta <sup>(4)</sup> l'eptanitrosolfuro di ferro e ammonio facendo agire il cloruro ferrico su una miscela di solfidrato di ammonio e di nitrito sodico. Qui si manifesta l'azione caratteristica del ferro: il solfuro ferrico nelle condizioni ordinarie si riduce a ferroso separando solfo, e il solfuro ferroso nell'ambiente speciale può compiere la riduzione del nitrito ad iponitrito. Nella sintesi di Pavel <sup>(5)</sup> si fa agire il solfato ferroso su una miscela calda di nitrito e solfuro alcalino: in un primo tempo si formerà il solfuro ferroso, questo riduce il nitrito formando forse un solfoiponitrito ferrico, ma alla riduzione totale del nitrito concorre anche indirettamente il solfuro alcalino eccedente; esso può agire scindendo in parte i composti ferrici formatisi, producendo solfuro ferroso e solfo, ed il solfuro ferroso può di nuovo partecipare alla riduzione. Così si spiega come nella sintesi di Pavel alla riduzione del nitrito concorrano e il sale ferroso ed il

(1) O. Pavel, *Berichte*. XV, (1882), II, 2600.

(2) Moissan, *Traité*, I, 594; Abegg, *Handbuch der anorg. Chemie*, III, 196.

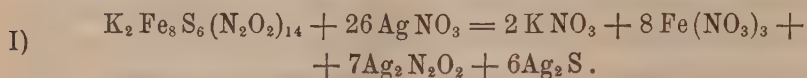
(3) *Zeit. für anorg. Chem.* 9 (1895), 295.

(4) *Annales* 52, (3), [1858], 285.

(5) *Loc. cit.*

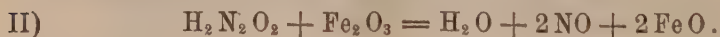
solfuro alcalino, con formazione finale del composto complesso, di prodotti ferroso-ferrici basici e di solfo.

Nell'ipotesi che i nitrosolfuri fossero iponitriti e solfuri ferrici complessi, il tentativo più semplice per dimostrare l'acido iponitroso in essi era quello di scinderli con nitrato d'argento, per constatare se per doppio scambio, data la grande insolubilità dell'iponitrito di argento, si fosse potuto ottenere questo sale che è il più accessibile ed il meglio caratterizzabile dei sali dell'acido iponitroso; ossia se fosse stata possibile la reazione:



Il nitrato di argento agisce sulle soluzioni dei nitrosolfuri, come aveva già notato Roussin <sup>(1)</sup>, dicendo che si formava solfuro di argento e solfuro ferroso svolgendosi biossido di azoto; si trattava di studiare più attentamente questa reazione. Versando in una soluzione di nitrato di argento diluita una soluzione molto diluita di eptanitrosolfuro di ferro e potassio, ho osservato coll'aggiunta delle prime porzioni la formazione di un precipitato bruno, che la soluzione assume il colore caratteristico dei sali ferrici, e si ha svolgimento appena apprezzabile di biossido di azoto; proseguendo nell'aggiunta della soluzione di nitrosolfuro, avendo cura che il nitrato di argento sia sempre in eccesso, prosegue la precipitazione, ma a grado a grado si rende sempre più notevole lo svolgimento del biossido di azoto. Il liquido assume il colore bruno intenso delle soluzioni di quel gas in quelle dei sali ferrosi. Separando rapidamente il precipitato, è facile constatare nella soluzione filtrata la presenza di sale ferroso; col riscaldamento si svolge il biossido di azoto, essa perde il colore bruno assumendo quello delle soluzioni dei sali ferrici. Il precipitato consta principalmente di solfuro di argento e di iponitrito di argento che ho isolato e caratterizzato, come descriverò; nel precipitato sono anche contenuti in quantità variabili più o meno notevoli composti ferrici: probabilmente si tratta di composti complessi ferrici ed argentici.

L'insieme della reazione secondo me va interpretato nella maniera seguente: per doppio scambio si formano dapprima solfuro ed iponitrito di argento; nella soluzione rimane nitrato ferrico, formatosi nel doppio scambio: aumentando la concentrazione del sale ferrico aumenta l'acidità della soluzione, l'iponitrito di argento è solubile, come è noto, nell'acido nitrico diluito, quindi in parte esso rimane in soluzione. L'acido iponitroso ha notevoli proprietà riducenti, è lecito anche pensare che esso possa ridurre l'ione ferrico a ferroso, ossidandosi a biossido di azoto secondo l'equazione:



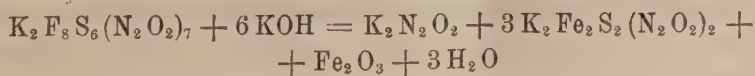
<sup>(1)</sup> Idem, pag. 290.

Nei sali di Roussin della serie epta  $R'Fe_4S_3(NO)_7$  il ferro è in difetto rispetto all'acido iponitroso in essi contenuto, ed una parte dell'acido può sfuggire all'ossidazione, nel doppio scambio con nitrato d'argento. In accordo con quanto ho detto i rendimenti in iponitrito aumentano notevolmente con la diluizione dei sali reagenti. In soluzioni concentrate, per l'aumentata acidità, e per l'azione ossidante dell'acido nitrico che si renderà sempre più manifesta, tutto l'iponitrito di argento può venire scomposto. A riprova della reazione II tentai di ossidare con un eccesso di sale ferrico, in assenza di acido nitrico, l'eptanitrosolfuro di ferro e potassio, in presenza di un eccesso di solfato di argento ed acido solforico; la reazione conduce ad una ossidazione quantitativa, con completo svolgimento del biossido di azoto, dell'acido iponitroso, formandosi in soluzione la quantità corrispondente di sale ferroso. Questa reazione, dal punto di vista generale, può considerarsi come la reversione della sintesi di Hofmann e Wiede che ho sopra citata. In soluzioni anche lievemente alcaline il biossido di azoto può venire ridotto dai composti ferrosi ad acido iponitroso; in soluzioni acide lo ione ferrico può venire ridotto a ferroso dallo stesso acido.

Infine osserverò come il passaggio dei nitrosolfuri a nitroprussati per l'azione dei cianuri metallici (<sup>1</sup>), al quale si ricollegano tutte le ipotesi finora emesse sulla costituzione dei sali di Roussin, possa spiegarsi con grande probabilità in base al processo di ossidazione su esposto. Per la grande tendenza a formarsi ioni complessi del tipo di quelli dei ferro-cianuri, anche in presenza di cianuro alcalino il ferro potrebbe ridursi in parte, ed ossidare gli iponitriti: sappiamo quale grande influenza possa avere sui fenomeni di ossidazione e riduzione la formazione di certi ioni complessi. Verrebbe così a prodursi il biossido di azoto necessario per la formazione dello ione del nitroprussiato.

Tutto quello che ho esposto condurrebbe a considerare i sali di Roussin come iponitriti e solfuri ferrici complessi: la grandezza molecolare di quelli della serie-epta deve essere per lo meno doppia di quella espressa dalla loro formola più semplice, data la costituzione dell'acido iponitroso. Schematicamente la loro costituzione potrebbe rappresentarsi nella maniera seguente:  $K_2N_2O_2 \cdot 2Fe_2S_3 \cdot 2Fe_2(N_2O_2)_3$ ; ma, trattandosi di atomi e gruppi polivalenti, la distribuzione di essi può essere complicata, e non è improbabile che i tre atomi di solfo siano distribuiti in vari atomi di ferro.

Infine nella mia ipotesi il passaggio dei sali della cosiddetta prima serie (epta) a quelli della seconda serie (tetra), per azione a caldo degli alcali, deve interpretarsi nel modo seguente:



(<sup>1</sup>) Roussin, loc. cit., pag. 300.



l'iponitrito alcalino a caldo subisce la nota decomposizione in alcali e protossido di azoto, che si svolge in questo processo.

# PARTE SPERIMENTALE.

Ho adoperato nella reazione (I) il sale  $K \cdot Fe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$  preparato con il metodo di Pavel <sup>(1)</sup>, e ricristallizzato. Con una soluzione di circa un centesimo molecolare di questo sale ho trattato una soluzione di nitrato di argento circa al mezzo per cento, scegliendo le proporzioni in maniera che l'argento fosse in eccesso rispetto al calcolato secondo l'equazione I, pag 544. Filtrando alla pompa ho separato il precipitato che lavai ripetutamente con acqua. Il precipitato venne sospeso in acqua e trattato con acido solforico diluito, portando così in soluzione l'iponitrito d'argento, rimanendo come residuo insolubile il solfuro di argento. La soluzione solforica la neutralizzai con ammoniaca diluita: ottenni così iponitrito di argento, che riprecipita in fiocchi gialli, contenente però, come dissi, ferro allo stato di composto ferrico. L'iponitrito raccolto su filtro venne seccato a 40°: ho osservato che la separazione completa del ferro si raggiunge solo dopo aver seccato il sale. Questa venne operata disciogliendo prima l'iponitrito impuro in acido solforico diluito, precipitando poi con un eccesso di ammoniaca che ridiscioglie l'iponitrito di argento e lascia indisciolti l'idrato ferrico; la soluzione ammoniacale venne poi neutralizzata con acido solforico diluito, e si ottenne così iponitrito di argento puro che fu raccolto su filtro e seccato nel vuoto. Il sale ha tutte le proprietà descritte dai varî autori: giallo citrino, inalterabile alla luce, per riscaldamento si scompone lasciando un residuo di argento metallico. L'analisi condusse al seguente risultato:

gr. 0,1554 di iponitrito di argento dettero: cc. di azoto 13,9 a 21° e a mm. 769 di pressione, e gr. 0,1212 di argento metallico.

In 100 parti:

|    | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| N  | 10,18     | 10,50   |
| Ag | 78,23     | 78,00   |

Come dissi, i rendimenti in iponitrito di argento variano moltissimo con la concentrazione dei sali reagenti, essi crescono con la diluizione; si hanno poi perdite notevolissime di prodotto nella varie manipolazioni di depuramento.

Ho eseguito inoltre, come ho sopra esposto, l'ossidazione dell'acido iponitroso contenuto nel nitrosolfuro suddetto con sale ferrico, in presenza di sale di argento. Nel palloncino di un apparecchio Schulze-Tiemann ho posto prima idrato ferrico di fresco precipitato e solfato di argento entrambi in

<sup>(1)</sup> O. Pavel, loc. cit., pag. 2600.

eccesso rispetto al calcolato, ed acido solforico diluito pure in lieve eccesso; dopo scacciata per ebollizione l'aria e dopo raffreddamento ho introdotto l'eptanitrosolfuro ferrico potassico, riscaldando poi lentamente ed infine bollendo per raccogliere completamente il gas formatosi. Esso viene assorbito dalla soluzione di cloruro ferroso. Ottenni il risultato seguente:

gr. 0,1176 del sale  $KFe_4S_3(NO)_7 \cdot H_2O$  dettero: cc. 33,6 di biossido di azoto a 21° e a mm. 757 di pressione.

In 100 parti:

|    | Calcolato | Trovato |
|----|-----------|---------|
| NO | 35,80     | 35,46   |

Voglio ricordare che il metodo di dosaggio col biossido di azoto nei nitrosolfuri da me adoperato, in ultima analisi è identico a quello che adoperò Roussin (<sup>1</sup>); egli impiegava in luogo del solfato di argento il solfato di rame, in luogo del sale ferrico lo iodio. Il solfato di rame aveva evidentemente l'ufficio di scomporre il solfuro, precipitando solfuro di rame, lo iodio agiva da ossidante. Ho anche osservato che, facendo reagire l'eptanitrosolfuro con un eccesso di solfato di argento in soluzione acida per acido solforico, riscaldando lievemente in corrente di anidride carbonica, in soluzione non rimangono che tracce lievissime di sale ferrico; l'acido iponitroso in eccesso riduce adunque il ferro contenuto nel nitrosolfuro completamente allo stato ferroso.

Da quanto ho esposto, dalle ricerche compiute risulta molto probabile che i sali di Roussin debbano essere considerati come solfuri ed iponitriti complessi. È mia intenzione proseguire su questa direttiva nello studio dei cosiddetti nitrosolfuri, dei loro derivati e delle loro scissioni e sintesi. Ho intenzione inoltre di estendere la ricerca, per quanto sarà possibile, alla sintesi di altri iponitriti complessi, di omologhi ed analoghi ai sali di Roussin.

**Chimica.** — *Eterificazione dei derivati azoici degli ossiacidi per mezzo del solfato dimetilico* (<sup>2</sup>). Nota di AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

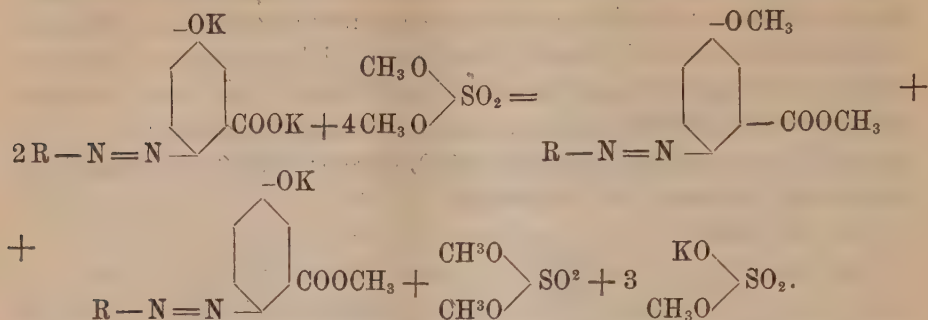
La stessa facilità di reazione, che abbiamo descritto del solfato dimetilico per gli azofenoli, si ha parimenti coi derivati azoici degli ossiacidi (ossibenzoici).

Infatti dal derivato azoico di questi acidi, tanto gli *orto* che i *meta* (non ho potuto per mancanza di prodotto tentare i *para*), con un piccolo eccesso sulla quantità molecolare doppia di KOH ed un piccolo eccesso su due molecole di solfato dimetilico, si forma nel caso dei composti *meta* un pre-

(<sup>1</sup>) Roussin, loc. cit., pag. 291.

(<sup>2</sup>) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico dell'Università di Cagliari diretto dal prof. Luigi Francesconi.

cipitato <sup>(1)</sup> costituito da un miscuglio dei due eteri: il neutro e l'acido:



Non sono invece riuscito, almeno nei saggi finora fatti, ad ottenere il terzo etere che la teoria lascia prevedere, quello cioè in cui il gruppo ossimetile andrebbe ad occupare il solo ossidrile fenico.

Questo fatto andrebbe del resto d'accordo con quanto ha dimostrato Wegscheider <sup>(2)</sup>, che cioè i gruppi carbossilici sono più rapidamente eterificabili che i gruppi ossidrilici fenolici quando si adoperi il solfato dimetilico con quantità insufficienti di potassa.

Spero tuttavia, variando le condizioni di esperienza, di riuscire ad ottenere anche questi eteri e nello stesso tempo studiare sistematicamente ed ampiamente la velocità di reazione fra il solfato dimetilico ed i singoli gruppi di questi acidi ossibenzoici copulati col diazonio sale.

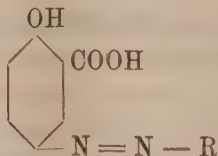
#### O. ossiacidi.

##### *Derivato azoico dell'acido o. ossibenzoico e solfato dimetilico.*

La preparazione del derivato azoico dell'acido salicilico fu fatta nel modo già noto <sup>(3)</sup> copulando il cloruro di diazobenzol (1 mol.) con una soluzione di acido salicilico (1 mol.) in 4 mol. d'idrato sodico.

Il prodotto della reazione cristallizzato dalla benzina si ottiene in aghi giallo-aranciati, brillanti, fondenti a 211°; è facilmente solubile negli idrati alcalini e reagisce col solfato dimetilico per dare gli eteri corrispondenti.

Dei tre eteri, fenolico (eter), acido (ester), e neutro, che la teoria fa prevedere di potersi ottenere da questo azocorpo



era noto solo l'eter <sup>(4)</sup> ottenuto col solito processo dei joduri alcoolici.

<sup>(1)</sup> Col composto *orto*, come a suo tempo verrà descritto, solo a caldo si ha un precipitato che facilmente si ridiscioglie a freddo.

<sup>(2)</sup> M., 23, 383 (1902)

<sup>(3)</sup> Berichte, 13, 716, Ann., 263, 224.

<sup>(4)</sup> A. 263, 228.



Gr. 5 (1 mol.) dell'azocorpo descritto vengono disciolti in 24 cc. di KOH al 10 % (4 mol.) ed alla soluzione limpida, che facilmente si ottiene, vengono aggiunti cc. 4,54 (un eccesso su 4 mol.) di solfato (d. 1,32) ed agitati fortemente in imbuto a rubinetto: non si nota alcun riscaldamento e neppure dopo alcune ore si ha traccia di precipitato.

Però se dopo qualche tempo il miscuglio bruno, limpido, si riscalda nello stesso imbuto a rubinetto, a b. m. per circa mezz'ora, allora si ha un intorbidamento che a poco a poco va raccogliendosi al fondo del recipiente in un olio nero. Se però si lascia nuovamente raffreddare l'olio si ridiscioglie.

Perciò venne separato a caldo e lasciato all'aria. Si ebbe così una massa costituita da minuti cristallini lucenti.

Cristallizzato dall'alcool fonde a 63°-64°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2606; CO<sub>2</sub> 0,7200; H<sub>2</sub>O 0,1430.

|    | Trovato % | Calcolato per l'etere neutro<br>C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> |
|----|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| C. | 75,30     | 75,58                                                                                         |
| H. | 6,09      | 5,93                                                                                          |

In acqua è leggermente solubile tanto a caldo che a freddo.

b) Il liquido dal quale si è separato l'etere neutro (OCH<sub>3</sub>.COOCH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-N=N-R) trattato con corrente di anidride carbonica dà un precipitato giallo che raccolto, lavato bene con acqua, mostra una lucentezza metallica.

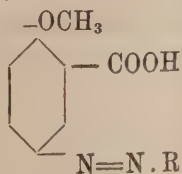
Cristallizzato due volte dall'alcool fonde a 162°-165°; analizzato corrisponde al monoetere e per i suoi caratteri chimici deve ritenere per l'ester.

Sost. gr. 0,2988; CO<sub>2</sub> gr. 0,7154; H<sub>2</sub>O gr. 0,1278.

|    | Trovato % | Calcolato per il monoetere<br>C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> |
|----|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| C. | 65,62     | 65,29                                                                                       |
| H. | 4,68      | 4,75                                                                                        |

c) Le acque intanto dalle quali si è separato questo secondo etere, vengono trattate con HCl diluito. Si forma tosto un precipitato giallo che si raggruma in fiocchi leggeri e che raccolto e cristallizzato dall'alcool, nel quale è solubilissimo, si ha in una massa giallo-chiara che fonde fra 155°-190°.

La quantità troppo piccola di prodotto mi ha impedito di tentare la separazione del monoeter (eter)

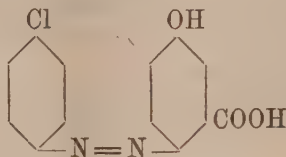


dall'azofenolo inalterato, di cui probabilmente doveva essere formata questa frazione, la quale essendo però solubile in idrato potassico, non precipita con anidride carbonica, mentre precipita con HCl.

M. ossialidi

*p. Clorobenzolazoderivato dell'acido m. ossibenzoico  
e solfato dimetilico.*

Il p. clorobenzolazoderivato dell'acido m. ossibenzoico



fu preparato nel modo già noto <sup>(1)</sup> e si presentava in bellissimi aghi prismatici, giallo chiaro, fondenti a 235°-236° con decomposizione.

L'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico dei derivati azoici dell'acido m. ossibenzoico viene condotta nel solito modo, adoperando come nel caso precedente due molecole di solfato per una dell'ossiacido sciolto in due molecole di idrato di potassio.

Avviene in queste condizioni che appena si aggiunge il solfato alla soluzione dell'azocorpo si forma subito un bel precipitato costituito dal miscuglio dei due eteri, l'acido ed il neutro, eterificandosi nella reazione tanto il solo carbossile, quanto l'ossidril fenico contemporaneamente al carbossile.

Non sono riuscito, come nel caso precedente, ad ottenere il prodotto di eterificazione del solo ossidril fenico.

Gr. 2,70 (1 mol.) dell'azocorpo vengono sciolti in 15 cc. circa di KOH al 10 % (2 mol. ed un ecc.) ed alla soluzione limpida ottenuta si aggiungono cc. 2,25 (2 mol. ed un ecc.) di solfato, ed il miscuglio quindi fortemente si agita.

Dopo pochi minuti comincia a formarsi un precipitato giallo-chiaro che va mano mano aumentando e che trattato con soluzione di KOH parzialmente si scioglie.

a) La parte che resta indisciolta, raccolta sul filtro, lavata accuratamente con la stessa soluzione di idrato potassico e con acqua e quindi cristallizzata dall'alcool si ottiene in bellissimi cristalli giallo-aranciati che fondono a 89°-90°.

Analisi:

Sost. gr. 0,1955; CO<sub>2</sub> gr. 0,4218; H<sub>2</sub>O gr. 0,0880.

|    | Trovato % | Calcolato per l'etere neutro<br>C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl |
|----|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C. | 58,80     | 59,11                                                                                            |
| H. | 4,99      | 4,26                                                                                             |

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. XXXVI, 906.

Cristalli lucenti, aghiformi, completamente insolubili tanto nei carbonati che negli idrati alcalini.

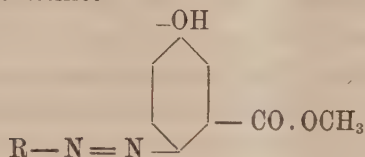
b) La frazione del precipitato primitivo solubile in idrato potassico, viene trattata con una corrente di anidride carbonica. Si forma tosto un precipitato che cristallizza dall'alcool in cristallini rossi brillanti che fondono a 155°.

Analisi:

Sost. gr. 0,2352; CO<sub>2</sub>.gr. 0,4924; H<sub>2</sub>O. gr. 0,0881.

|    | Trovato % | Calcolato per l'etere mono<br>C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl |
|----|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C. | 57,52     | 57,83                                                                                          |
| H. | 4,12      | 3,7                                                                                            |

Questo etere monometilico



è facilmente solubile negli idrati alcalini dai quali precipita per azione dell'anidride carbonica; è insolubile nei carbonati alcalini.

c) Le acque madri separate da quest'ultima frazione, trattate con acido cloridrico diluito danno subito un precipitato voluminoso, giallo-chiaro, che raccolto e cristallizzato dall'alcool fonde a 230°-235° con decomposizione ed è l'azocorpo di partenza inalterato.

**Chimica.** — *Sopra alcuni sali complessi dell'iridio.* — *Iridoossalati* (¹). Nota di C. GIALDINI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

Lo studio dei sali complessi dei metalli del gruppo del platino contenenti il residuo dell'acido ossalico, pure essendo molto importante ed avendo anche un interesse speciale dal punto di vista teoretico, non è esteso che ad una piccola parte di essi.

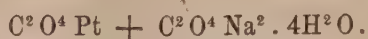
Il Doeberiner per primo nel 1833 otteneva un derivato ossalico del platino (²) facendo agire una soluzione di acido ossalico sopra un platinato di sodio mal definito e mal cristallizzato. Dalla soluzione otteneva per raffreddamento dei piccoli cristalli rossi che, senza avere analizzati, qualificò per un ossalato platinoso Pt C² O⁴.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

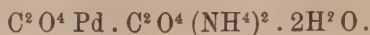
(²) Pogg. Ann., t. XXVIII, pag. 180; 1833.



Il Souchay ed il Lessen nel 1858 <sup>(1)</sup> ripeterono accuratamente le esperienze del Doebereiner e dopo ripetute analisi assegnarono al prodotto sopra indicato la formula:



Prima di questi autori però, ossia nel 1847, il Kane <sup>(2)</sup> descriveva un ossalato doppio di palladio e di ammonio avente la formula:



In seguito il Fischer <sup>(3)</sup> nel 1847, aggiungendo ad una soluzione satura di cloruro palladoso una soluzione di ossalato potassico, ottenne una polvere giallo-chiara insolubile nell'acqua, che non fu da lui analizzata e che il Berzelius <sup>(4)</sup> considerò come un ossalato palladoso.

Nel 1888 il Söderbaum <sup>(5)</sup> fece uno studio minuto e preciso dei derivati ossalici del platino, ripetendo e controllando le analisi dei precedenti autori. Studiò quindi l'azione del nitrito potassico sul platoossalato di potassio, traendone fatti e conclusioni di grande interesse. Dopo questi, molti altri si sono occupati dell'argomento con maggiori o minori risultati pratici e teorici, finchè arriviamo ai recenti e bellissimi studi del Vèzes <sup>(6)</sup>. Troppo oltre si andrebbe volendo fare la storia completa di questi lavori.

Il Vèzes ed il Loiseleur poi hanno studiata l'azione dei platonitriti sui platoossalati del tipo generale  $\text{PtX}^4\text{M}^2$  (dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente) ottenendo sali misti, interessantissimi:



Oltre ai derivati ossalici del platino, hanno estese le loro ricerche a quelli del palladio, ottenendo sali dello stesso tipo di combinazione di quelli del platino, come i palladoossalati  $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{M}^2$  ed i palladoossalonitriti:  $[\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)(\text{NO}^2)^2]\text{M}^2$ , sali derivanti dalla forma bivalente del metallo.

Per ciò che riguarda la preparazione di essi, vari sono i metodi che furono usati per ottenere i plato- ed i palladoossalati. Vennero fatti agire ora gli ossalati alcalini sui nitriti complessi, ora gli stessi ossalati alcalini o l'acido ossalico sui cloroderivati, ottenendo la sostituzione del cloro di questi col residuo ossalico e dimostrando così la relazione che passa fra i cloroplatiniti e i platoossalati. Questi sono da considerare come appartenenti al tipo dei platosali  $\text{PtX}^4\text{M}^2$ , ai quali appartengono appunto i cloroplatiniti.

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann. Ch., t. CV, pag. 256; 1858.

<sup>(2)</sup> Phyl. Trans., t. CXXXII, pag. 297; 1842.

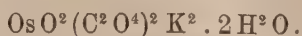
<sup>(3)</sup> Pogg. Ann., l. LXXI, pag. 443, 1847.

<sup>(4)</sup> *Traité de chimie*, 2<sup>e</sup> édition française, t. IV, pag. 314, 1847.

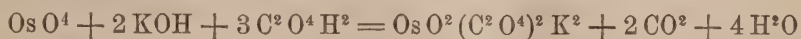
<sup>(5)</sup> *Studier öfver Platoxalylföreningar*, pag. 21, Thèse Upsal, 1888.

<sup>(6)</sup> C. R., t. CXXV, pag. 252.

In un recente lavoro lo stesso Vèzes ed il Wintrebert <sup>(1)</sup> hanno studiata l'azione dell'acido ossalico sopra una soluzione potassica di perossido d'osmio. Questi autori ottengono un sale che chiamano osmilossalato di potassio e gli attribuiscono la formula



La reazione che avviene fra il perossido d'osmio, l'idrato potassico e l'eccesso dell'acido ossalico è la seguente:



viene dunque a formarsi l'anione complesso bivalente  $[\text{OsO}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^2]''$  nel quale l'osmio è esavalente e conserva il gruppo caratteristico  $\text{OsO}^2$  dei sali complessi d'osmio che corrispondono al tipo  $\text{OsO}^2\text{X}^4\text{M}^2$ .

Dell'iridio non è stato fatto fino ad oggi nessun lavoro riguardante i derivati dell'acido ossalico. Era dunque molto interessante occuparsi di tale argomento per constatare se anche questo metallo del gruppo del platino, che collega l'osmio al platino, potesse a sua volta dar luogo a derivati ossalici e per vedere a qual tipo di combinazione questi appartenessero.

L'azione dell'acido ossalico fu soventi volte provata per il suo potere riducente sui sali metallici, giacchè con tal mezzo si ottiene facilmente il passaggio dalle forme massime di ossidazione alle medie, ed in alcuni casi al metallo libero, mai però, nel caso dell'iridio fu tentato di farlo entrare in combinazione.

L'iridio, come è noto, a differenza del platino e del palladio, ha tre principali stati d'ossidazione corrispondenti ai tre ossidi  $\text{IrO} - \text{Ir}^2\text{O}^3 - \text{IrO}^2$ . Il primo stato, o forma bivalente, è quello meno stabile e perciò meno studiato.

Skoblikoff, Palmer, Seubert ed altri hanno descritto alcuni sali dell'iridio dove ammettono l'esistenza di un cloruro  $\text{IrCl}^2$ , che però non è stato ancora isolato. Esistono pure alcuni altri sali doppi dell'iridio bivalente, quali i solfiti che risultano dalla combinazione di un solfito iridoso con un solfito alcalino  $\text{IrSO}^3 \cdot 3(\text{Na}^2\text{SO}^3) \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ , e qualche altro ancora di minore importanza.

Invece le forme di combinazione corrispondenti ai due cloruri  $\text{IrCl}^3$  e  $\text{IrCl}^4$  sono le meglio e più largamente studiate. Nei sali complessi dell'iridio la forma che si rinviene più spesso, la forma più stabile perciò, è la trivalente, alla quale forma appartiene il tipo generale di combinazione  $\text{IrX}^6\text{M}^3$  contenente l'anione complesso trivalente  $[\text{IrX}^6]'''$ . A questo tipo appartengono il clorosesquiiridito di potassio  $\text{IrCl}^6\text{K}^3$ , il solfito  $\text{Ir}(\text{SO}^3)^3\text{K}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ , il nitrito  $\text{Ir}(\text{NO}^2)^6\text{K}^3$  e le forme miste  $[\text{Ir}(\text{SO}^3)^2\text{Cl}^2]\text{K}^3 - [\text{Ir}(\text{NO}^2)^2\text{Cl}^4]\text{K}^3$  insieme a molte altre.

<sup>(1)</sup> C. R., 23 juillet 1900, 1<sup>er</sup> avril 1901.

Gli iridoossalati che formano lo studio del presente lavoro, appartengono essi pure allo stesso tipo di combinazione, come risulta, sia dalle molteplici analisi eseguite, sia dal loro modo di formazione e di decomposizione, sia infine dalle reazioni di doppio scambio fra l'anione complesso e la base, tal quale avvengono negli altri sali complessi di questo tipo. Spetta perciò ad essi la formula generale  $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{M}^3$ , dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente.

Dirò adesso del modo di preparazione dell'acido iridoossalico e dei metodi adoperati nelle analisi dei diversi suoi sali, premettendo che l'iridio metallico adoprato fu acquistato dalla Ditta C. W. Heraeus di Hanau che di preferenza purifica i metalli del gruppo del platino e li pone in commercio ad un alto grado di purezza, che per l'iridio raggiunge il 99,8 per cento.

#### PARTE SPERIMENTALE.

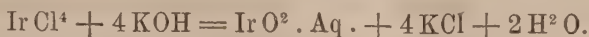
Dei metalli del gruppo del platino erano stati ottenuti, come abbiamo veduto per opera del Vèzes e di altri autori, i derivati ossalici del platino, del palladio e dell'osmio; era dunque da ritenersi come non improbabile che con adeguate ricerche si potessero ottenere anche i derivati ossalici dell'iridio o iridoossalati, e ciò tanto più pel fatto, che molti altri metalli nella loro forma trivalente, come per es. il cromo, il vanadio, ecc., danno ossalati complessi molto stabili, tanto che la condensazione tra gl'ioni  $[\text{C}^2\text{O}^4]''$  con gl'ioni metallici trivalenti è ritenuta per questi ultimi caratteristica.

Oltremodo difficile fu però, in pratica, la sostituzione del residuo  $(\text{C}^2\text{O}^4)''$  al cloro del cloroiridiato ed a quello del clorosesquiiridito, giacchè se l'acido ossalico per la demolizione della sua molecola si presta bene come riducente, non è d'altra parte capace d'entrare come sostituyente nella molecola del sesquicloroiridito al posto del cloro, perchè questo tende a fare la reazione inversa. Infatti fu cimentata prima di tutto una soluzione acquosa di  $\text{IrCl}^6\text{K}^2$  con ossalato neutro potassico. Scaldata alla ebullizione per lungo tempo, filtrata ed evaporata, lasciava cristallizzare il cloroiridito potassico  $\text{IrCl}^6\text{K}^3$  formatosi per la riduzione operata dall'acido ossalico, ma senza traccia di iridoossalato. Risultati negativi identici si ebbero con l'ossalato acido di potassio ed infine anche coll'acido ossalico puro. Tentai anche la prova della sostituzione dei gruppi  $\text{NO}^2$  nei cloronitriti complessi  $[\text{Ir}(\text{NO}^2)^2\text{Cl}^4]\text{M}^2$  analogamente a quanto avevano già fatto il Vèzes e gli altri per i platoossalati, ma i tentativi fatti condussero a risultati complessi e non ancora perfettamente chiariti. Occorreva, a mio credere, ricorrere a qualche sale complesso non contenente cloro, o meglio ancora partire direttamente da un ossido di iridio. Pensai allora di far reagire a caldo con l'acido ossalico in soluzione acquosa il biossido idrato di iridio  $\text{IrO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ .

Sulla preparazione di tale ossido è utile fare alcune osservazioni.



Quando si fa agire sopra la soluzione di cloruro iridico o di un cloro-iridiato alcalino un eccesso di soda o potassa caustica la reazione che avviene non è così semplice come sembra indicarla la equazione:

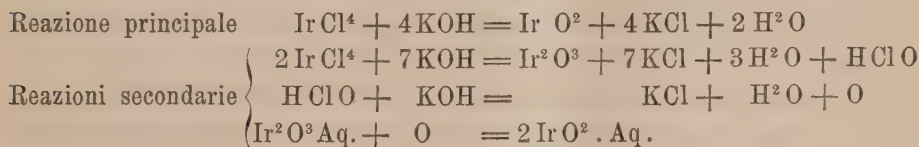


In realtà è assai complicata e si compie in più fasi successive. In primo luogo, se la soluzione è molto diluita, può avvenire che la precipitazione non si compia immediatamente anche se detta soluzione è o no in contatto con l'ossigeno dell'aria.

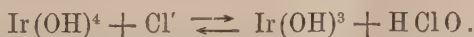
In secondo luogo, se la soluzione è concentrata, avviene una immediata precipitazione, ma di una sola parte del biossido d'iridio che doveva formarsi, l'altra parte resta invece disciolta con colorazione azzurra intensa nell'eccesso di potassa e, fatto caratteristico, dalla soluzione si svolge un debole odore di acido ipocloroso; poi la precipitazione continua, ma lentissima. Si può in parte accelerarla con l'aggiunta di acqua ossigenata.

Vi è dunque nella reazione una divisione; una porzione dell'ossido di iridio precipita subito, un'altra ossida il cloruro alcalino ad ipoclorito e precipita poi, in seguito ad una ulteriore e lenta ossidazione prodotta dall'ossigeno atmosferico o da altri ossidanti.

Le seguenti reazioni ci rendono conto chiaramente di quanto avviene nelle diverse fasi del fenomeno:



Come si vede dunque facilmente perchè non avvenga la decomposizione dell'idrato  $\text{Ir(OH)}^4$  deve limitarsi più che sia possibile la reazione:



Allora, dal momento che l'acido ipocloroso sembra avere una funzione così importante nella formazione dell'ossido d'iridio, pensai, che aggiungendo altro acido ipocloroso, aumentando cioè la sua concentrazione, fosse possibile di spostare l'equilibrio della suddetta reazione nel senso da destra verso sinistra, di facilitare cioè la precipitazione dell'ossido di iridio tetravalente. Scaldai perciò il liquido a bagno-maria ed aggiunsi una soluzione assai diluita di acido ipocloroso recentemente preparata. L'effetto fu immediato e sorprendente, giacchè appena cessata la primitiva violenta effervescenza si separarono dal liquido, grossi fiocchi di ossido bruno e in meno di una mezz'ora tutto l'iridio era precipitato allo stato di ossido idrato ed il liquido soprastante era rimasto perfettamente incolore e trasparente.

Ora, mentre cogli altri metodi di preparazione dell'ossido occorrono diversi giorni e non si giunge che difficilmente ad una separazione completa dell'iridio allo stato di ossido idrato, col metodo da me indicato si giunge rapidamente alla totale precipitazione. Questo potrebbe anche essere un buon metodo di dosamento quantitativo dell'iridio in quei casi nei quali l'iridio non si potesse dosare allo stato metallico colla calcinazione o colla riduzione.

Ottenuto in tal guisa l'ossido, fu lavato per decantazione con acqua calda, onde asportare l'eccesso dei sali alcalini disciolti. Si ripeté tale operazione finchè il filtrato non divenne leggerissimamente colorato in azzurro. È da notarsi che in questi ripetuti lavaggi una piccola porzione dell'ossido va perduta, giacchè, quando è quasi completamente lavato esso passa un poco attraverso al filtro allo stato di soluzione colloidale. Terminato il lavaggio con acqua si procede ad un ripetuto lavaggio con una soluzione diluita di acido ossalico allo scopo di togliere le ultime tracce di alcali, che come nel caso di altri ossidi metallici, riesce difficilissimo di asportare. Tale lavaggio con acido ossalico si può ripetere molte volte giacchè oltre ad essere l'ossido d'iridio insolubile a freddo nell'acido ossalico, questo impedisce la formazione della soluzione colloidale. Terminato il lavaggio con nuova acqua distillata bollente, sempre per decantazione, si getta l'ossido su di un filtro e si lascia bene sgocciolare. Allora con una spatola si introduce l'ossido in un palloncino, vi si aggiunge una quantità di acido ossalico purissimo assai maggiore di quella che deve entrare in combinazione, si adatta al collo del palloncino un refrigerante e si pone il tutto a bollire a fiamma diretta.

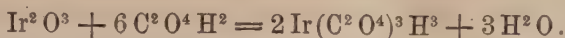
Appena comincia il riscaldamento si nota un abbondante sviluppo di gas; tale gas è l'acido carbonico dovuto alla riduzione del biossido d'iridio che passa alla forma trivalente per azione dell'acido ossalico il quale funziona da riduttore ed agisce sul biossido d'iridio come tutti gli altri riduttori quali l'alcool, l'idrazina, l'idrossilammina, l'acido nitroso, l'acido solfidrico, ecc.

La riduzione che si opera nel liquido può essere quindi rappresentata dalla seguente equazione:

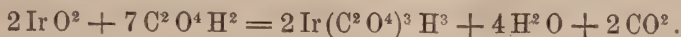


Il rimanente acido ossalico entra poi in combinazione col sesquiossido di iridio per formare l'acido complesso.  $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$ , che chiameremo acido-sesquiritidoossalico, dello stesso tipo dell'acido sesquicloroiridico  $\text{IrCl}^6\text{H}^3$ , nel quale al posto dei sei atomi di cloro sono entrati tre radicali bivalenti dell'acido ossalico, pur rimanendo eguale a 6 il numero di coordinazione dell'iridio nell'anione complesso trivalente  $[\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]'''$  che si è in tal modo formato.

La seconda fase della reazione si può esprimere così:



Sommando poi le due equazioni avremo che per due molecole di biossido d'iridio occorrono sette molecole di acido ossalico, come si vede chiaramente dalla equazione:



Quando è cessato lo sviluppo di acido carbonico si continua a far bollire il liquido; da ripetute esperienze ho potuto constatare che occorrono da 30 a 35 ore da ebullizione perchè l'operazione sia completa. Tale ebullizione può esser fatta non consecutivamente, ma in periodi di tempo separati.

Man mano che la reazione procede si osserva un graduale e lento cambiamento nel colore del liquido; l'ossido si scioglie a poco a poco e la soluzione acquista un colorito che dall'azzurro chiaro passa lentamente al verde, poi al giallo, finchè dopo circa una trentina di ore il liquido ha assunta una magnifica colorazione giallo d'oro.

In sospensione resta una piccolissima quantità di ossido nero insolubile e un po' d'iridio metallico polverulento che si separano facilmente per filtrazione dopo raffreddamento del liquido.

Il filtrato contiene l'acido sesquiridoossalico  $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$ , assieme ad acido ossalico libero, se questo fu messo in grande eccesso. Per separare quest'ultimo si ricorre alla cristallizzazione frazionata; ma più facile riesce la separazione dei sali potassici dei due acidi ossalico e iridoossalico come vedremo in seguito.

#### *Sale di potassio.* $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{K}^3.4\text{H}^2\text{O}.$

Per avere il sale di potassio fu neutralizzata la soluzione con carbonato potassico e concentrata a bagno-maria a debole calore. Per raffreddamento si separa tutto l'acido ossalico come ossalato potassico. Si filtra allora ed al filtrato si aggiunge una nuova quantità di carbonato potassico fino a leggerissima reazione alcalina, si concentra di nuovo e raffreddando il liquido si ottengono dei bei cristalli gialli che si purificano mediante nuova cristallizzazione. Tali cristalli appartengono al sistema triclino, sono di colore giallo-arancio carico, colore che nei grossi campioni raggiunge quello del bicromato potassico. Quando la cristallizzazione avviene lentamente si possono ottenere dei cristalli che misurano fino due centimetri di lunghezza per uno di larghezza. Macinati in mortaio d'agata si riducono in una polvere giallo canaria chiara che perde lentamente acqua.

Contengono quattro molecole di acqua di cristallizzazione delle quali due sono eliminate a 100°, le altre solo a 120°. Il sale anidro si presenta



di colore giallo chiarissimo. Scaldato su lamina di platino, passa dal giallo carico, al giallo chiaro, senza fondere, ma ad un certo punto, verso circa  $160^{\circ}$ , si scompone tutto in una volta con leggera deflagrazione e con perdita di  $\text{CO}_2$ ; lasciando un residuo nero costituito da iridio metallico e carbonato potassico.

Il sale è solubilissimo nell'acqua calda, meno nella fredda; insolubile nell'alcool e nell'etere. Anche per prolungata ebullizione, la soluzione del sale, se questo è puro e neutro, non si altera, nè si altera se trattata cogli acidi minerali diluiti, cogli acidi nitrico e cloridrico concentrati, dopo un certo tempo a caldo, si demolisce la molecola, il liquido si colora in rosso oscuro, e non rimane che cloroiridato potassico. Caratteristica è l'azione degli alcali; questi se diluiti, anche a caldo, non hanno azione rimarchevole, ma concentrati e bollenti colorano la soluzione prima in giallo carico, poi in rosso; continuando a bollire la soluzione si scolora quasi completamente finchè all'improvviso si precipita tutto l'iridio in fiocchi neri allo stato d'ossido, ma quasi subito si ridiscioglie nell'eccesso di potassa o soda e si ottiene una bella colorazione azzurra: diluendo riprecipita l'ossido che poi si ridiscioglie nuovamente ma questa volta con colore violetto intenso. Aggiungerò a questi cenni alcuni dati cristallografici sul sale di potassio dovuti alla squisita gentilezza del ch.mo prof. Zambonini al quale esprimo qui i più vivi ringraziamenti.

Sistema cristallino: Triclinio

$$a:b:c = 0,7319:1:0,9565$$

$$\alpha = 88^{\circ} 34' 37''$$

$$\beta = 94^{\circ} 30' 12''$$

$$\gamma = 57^{\circ} 1' 18''$$

$$(001):(100) = 83^{\circ} 42';$$

$$(001):(010) = 94^{\circ} 38' 3'';$$

$$(100):(010) = 123^{\circ} 14' 20'';$$

Forme osservate  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $n\{011\}$ ,  $q\{0\bar{1}2\}$ , che si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

$$1) \quad m \ a \ c$$

$$2) \quad m \ a \ c \ r$$

$$3) \quad m \ a \ c \ r \ n$$

$$4) \quad m \ a \ c \ r \ n \ q$$

$$5) \quad m \ a \ c \ r \ n \ q \ b.$$

Le forme più sviluppate e più frequenti sono  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{112\}$  e  $\{001\}$ : la  $\{0\bar{1}2\}$  non è rara, ma per lo più si trova con faccette piccolissime, spesso ridotte ad un punto luminoso; la  $\{010\}$  è, quando esiste, sempre sottilissima.

Oltre alle forme sopra citate se ne osservarono sovente delle altre curve, che non permisero alcuna misura.

L'abito dei cristalli è piuttosto variabile: ve ne sono alcuni molto allungati secondo l'asse verticale ed altri poco allungati in questa direzione ed altri ancora presso a poco ugualmente estesi in lunghezza e larghezza.

Nei cristalli di questo tipo, uno dei quali è rappresentato dalla figura 2

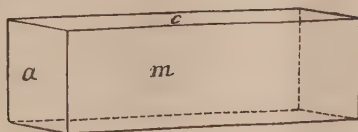


FIG. 2.

le forme dominanti sono  $\{100\}$  e  $\{110\}$  ora ugualmente estese, più spesso, però, con  $\{110\}$  più grande di  $\{100\}$ : raramente accade il contrario. Tra le

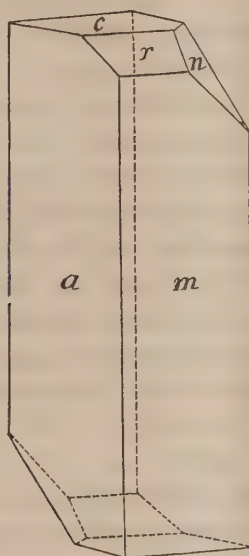


FIG. 1.

forme terminali di solito la più grande è  $\{112\}$ , solo di rado questa è più piccola della base. La  $\{011\}$  è, per lo più abbastanza grande, ma in genere non si osserva che ad una estremità di  $c$ . I cristalli di questo tipo sono spesso terminati disugualmente alle due estremità.

Un tipo del tutto differente (fig. 1) è offerto soprattutto dai cristalli più piccoli nei quali  $\{110\}$  domina fortemente, dimodochè essi si riducono

a delle tavolette più o meno sottili. Nei cristalli di questo tipo non ho osservato altra combinazione che la 1).

| Spigoli misurati | Media delle misure | Valori calcolati    |
|------------------|--------------------|---------------------|
| (100):(110)      | * 45° 30'          | —                   |
| (001):(110)      | * 86 36            | —                   |
| (001):(112)      | 32 24              | 32° 37'             |
| (112):(110)      | 54 12              | 53 59               |
| (100):(112)      | 62 9               | 62 8                |
| (001):(100)      | * 83 42            | —                   |
| (001):(011)      | * 50 51            | —                   |
| (100):(011)      | * 109 44           | —                   |
| (001):(012)      | 28 7               | 28 26 $\frac{1}{2}$ |

Sfaldatura non osservata. I cristalli sono di colore rosso arancio.

Sulla faccia (100) una direzione di massima estinzione forma un angolo di circa 30° con l'asse *c* verso (010).

Pleocroismo intenso; su (100) giallo canarino e color rosso bicromato di potassio chiaro.

Come ho già detto il sale di potassio contiene 4 molecole di acqua di cristallizzazione e la sua formula è:  $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3 \text{K}^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$  come risulta dall'analisi che fu eseguita nel modo seguente.

Per la determinazione dell'iridio e del potassio, la sostanza, previamente polverizzata in mortaio d'agata era posta in un pesafiltro tarato e tenuta in stufa ad aria a 120° fino a peso costante. In tal modo determinavo l'acqua di cristallizzazione. Avuto in tal guisa il peso della sostanza anidra, questa veniva sciolta nella minor quantità possibile di acqua calda e, sempre nel pesafiltro, venivano aggiunte 2 o 3 gocce di acido cloridrico per poter poi pesare il potassio allo stato di cloruro. Evaporato ripetutamente il liquido a b. m. si portava il residuo in crogiolo di porcellana tarato e munito di coperchio di Rose e si calcinava alla temperatura più bassa possibile in corrente d'idrogeno fino a peso costante. Colla liscivazione asportavo il cloruro potassico che pesavo a parte.

Il residuo d'iridio veniva scaldato di nuovo in corr. d'idrogeno, raffreddato in corr. di anidride carbonica e pesato.

È noto che l'iridio metallico deve esser sempre calcinato in corrente d'idrogeno, perchè all'aria aumenta dal 4 al 5 per cento in peso, d'altra parte deve essere raffreddato in corrente di anidride carbonica, perchè col raffreddamento la spugna d'iridio occlude l'idrogeno.

Per la determinazione quantitativa diretta del residuo ossalico non ho potuto fare la combustione, come d'ordinario si fa pei composti organici, prima pel pericolo d'una esplosione, poi per la difficoltà di dosare nel corso stesso della operazione il carbonio rimasto indietro come carbonato potassico. Eseguii però la combustione con bicromato alcalino. Pesata la sostanza in navicella di porcellana, vi univo 8 a 10 volte il suo peso di bicromato



sodico fuso e polverizzato; poi introducevo la navicella in una corta canna da combustione che era riunita da una parte con un grande tubo ad  $\Upsilon$  ripieno di calce sodata, ed una boccia di lavaggio con soluzione concentrata di soda caustica; dall'altra parte la canna era unita con due tubi ad  $\Upsilon$  contenenti cloruro di calcio per assorbire l'acqua di cristallizzazione, poi con due tubi pure ad  $\Upsilon$  ripieni di calce sodata e destinati a fissare l'anidride carbonica svoltasi nella reazione; un aspiratore mi permetteva di far passare nell'apparecchio una lenta corrente di aria secca e priva di anidride carbonica. Riscaldavo la navicella fino a fusione tranquilla della sostanza e tutta l'operazione non richiedeva che circa un'ora e mezza. I risultati furono oltremodo soddisfacenti.

Ecco ora i diversi risultati analitici ottenuti pel sale di potassio:

I. 0,3923 gr. di sostanza trattati con acido cloridrico in eccesso, calcinati all'aria, quindi in corr. d'idrogeno hanno dato un residuo di gr. 0,2486 di  $\text{Ir} + 3\text{KCl}$ , costituito da gr. 0,1172 di iridio e gr. 0,1333 di cloruro potassico, corrispondenti a gr. 0,0699 di potassio.

II. 0,7946 gr. di sostanza scaldati a  $130^\circ$  hanno perduto gr. 0,0923 di acqua, lasciando un residuo di gr. 0,7020, che scaldato, come sopra con acido cloridrico e quindi calcinato in corrente di idrogeno, ha dato gr. 0,5066 di  $\text{Ir} + 3\text{KCl}$ , contenenti gr. 0,2352 di iridio e gr. 0,2743 di cloruro potassico, equivalenti a gr. 0,1440 di potassio.

III. 0,9753 gr. di sostanza scaldati come sopra a  $130^\circ$  hanno perduto gr. 0,1101 di acqua. Il residuo di gr. 0,8652 scaldato con acido cloridrico e calcinato dette gr. 0,2874 di iridio e gr. 0,3368 di cloruro potassico contenenti gr. 0,1767 di potassio.

IV. 0,4576 gr. di sostanza scaldati a  $130^\circ$  han perso gr. 0,0533 di acqua. Il residuo calcinato come sopra ha dato gr. 0,2946 di  $\text{Ir} + 3\text{KCl}$  contenenti gr. 0,1368 di iridio e gr. 0,1537 di cloruro potassico corrispondenti a gr. 0,0806 di potassio.

V. 0,7661 gr. di sostanza trattati come sopra persero gr. 0,0871 di acqua. Il residuo di gr. 0,4908 era costituito da gr. 0,2264 di iridio e gr. 0,2651 di cloruro potassico che contenevano gr. 0,1391 di potassio.

VI. 0,4569 gr. di sostanza calcinati con bicromato sodico fuso hanno perduto gr. 0,1847 di anidride carbonica.

VII. 0,5089 gr. di sostanza calcinati come sopra hanno perduto gr. 0,2052 di anidride carbonica.

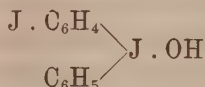
Ora riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza si ha:

| Calcolato                                                                          |        |        | Trovato |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                                    |        |        | I       | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   |
| Ir . . . . .                                                                       | 193,00 | 29,85  | 29,87   | 29,60 | 29,46 | 29,89 | 29,56 | —     | —     |
| 6C . . . . .                                                                       | 72,00  | 11,14  | —       | —     | —     | —     | —     | 11,03 | 11,01 |
| 12O . . . . .                                                                      | 192,00 | 29,70  | —       | —     | —     | —     | —     | 29,40 | 29,32 |
| 3K . . . . .                                                                       | 117,45 | 18,17  | 17,84   | 18,11 | 18,12 | 18,04 | 18,15 | —     | —     |
| 4H <sup>2</sup> O . . . . .                                                        | 72,06  | 11,14  | —       | 11,61 | 11,28 | 11,64 | 11,36 | —     | —     |
| Ir(C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> K <sup>3</sup> . 4H <sup>2</sup> O | 616,51 | 100,00 |         |       |       |       |       |       |       |

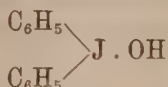
**Chimica.** — *Sui derivati dell'idrato di difenileniodonio.*  
(Nuova classe di sostanze eterocicliche contenenti lo iodio in catena chiusa) (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Con alcune ricerche compiute in questi ultimi anni (2) ho avuto occasione di dimostrare, che le sostanze contenenti il gruppo — JO<sub>2</sub> si comportano, almeno per i casi finora studiati, in modo analogo ai nitroderivati (3); parimenti si può dire che gl'iodosoderivati si comporteranno come i nitrosoderivati, sebbene in questo caso sia difficile dimostrarlo sperimentalmente per la quasi insolubilità di quei composti. Ora volli vedere se anche l'iodio trivalente potesse sostituire l'azoto, pure trivalente, nei composti a catene chiuse. A questo scopo credetti opportuno di applicare una reazione già scoperta da Vittorio Meyer e riguardante la preparazione delle basi iodoniche.

Nel 1894 Vittorio Meyer ed Hartmann (4), sciogliendo l'iodosobenzolo in acido solforico concentrato ben freddo, ebbero una sostanza basica a cui attribuirono la costituzione:



Poco dopo (5) gli stessi Autori riuscirono ad avere con un rendimento dell'80 % un'altra sostanza pure basica, contenente iodio trivalente, alla quale assegnarono la struttura:



Questa base si prepara con facilità trattando un miscuglio equimolecolare di iodosobenzolo e iodilbenzolo con ossido d'argento umido; la reazione si suole esprimere colla equazione:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale, R. Università di Bologna.

(2) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199; 1906, II, 459; 1907, I, 183.

(3) Per la nomenclatura delle varie sostanze iodurate, vedi Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199.

(4) Ber. d. d. Ch. Ges. 1894, 426.

(5) Id. id., 1894, 502.

I rappresentanti di questa classe di sostanze, denominate basi iodoniche, crebbero tosto in numero in seguito ai lavori di Meyer stesso, di Willgerodt e dei loro allievi.

Oggi si sa che le basi iodoniche si possono preparare:

1) per azione dell'ossido d'argento umido su un miscuglio equimolecolare di iodosoderivato e iodilderivato;

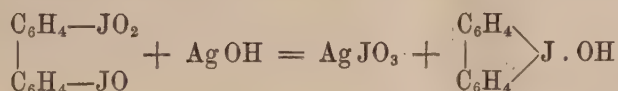
2) per azione prolungata dell'idrato di bario o dell'idrato di sodio sull'iodilcomposto corrispondente;

3) scaldando alcuni iodilderivati con soluzione di ioduro di potassio: si ha prima la formazione di un perioduro intermediario, indi si origina lo ioduro della base [ad es.  $(C_6H_5)_2 J \cdot J$ ] da cui l'ossido d'argento rimette in libertà l'idrato.

Altri metodi qui non ci interessano.

Queste basi iodoniche sono note solo in soluzione acquosa (se si eccettua un caso da poco tempo presentatosi al Willgerodt di una base solida), perchè, concentrando la soluzione, il prodotto si scompone. Invece sono stabili i sali e fra questi specialmente i sali alogenati, i quali si possono ritenere praticamente insolubili a freddo in acqua.

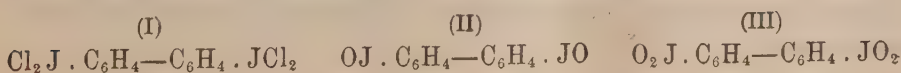
A me parve che la reazione di Meyer, applicata a sostanze contenenti contemporaneamente nella molecola ed in determinate condizioni particolarmente favorevoli il gruppo iodilico ( $-JO_2$ ) ed il gruppo iodoso ( $-JO$ ), avrebbe permesso di ottenere una sostanza del tipo delle basi iodoniche, ma contenente l'iodio in catena chiusa con atomi di carbonio. Soddisfaceva a tale condizione il derivato iodoso-iodilico del difenile che contenesse entrambi i gruppi sostituenti in posizione orto, poichè per lo schema:



avrebbe potuto dar luogo alla chiusura dell'anello.

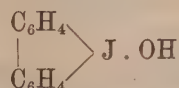
Punto di partenza fu l'o-diiodiodifenile, che non si trovava descritto nella letteratura; questa sostanza venne preparata facendo il derivato diazoico dell'o-diamidodifenile già noto e scomponendo il tetrazoderivato con ioduro di potassio. Il rendimento in o-diiodiodifenile è assai scarso, perchè in prevalenza si forma una sostanza polverulenta insolubile in tutti gli ordinari solventi organici, poco solubile in acqua bollente; di questa dirò meglio in seguito.

L'o-diiodiodifenile, che è una sostanza ben cristallizzata dal p. f.  $108^\circ$ , dà facilmente il cloruro (I) del diiodosoderivato corrispondente, dal quale con soluzione diluita di potassa caustica, si ha l'o-diiodosodifenile (II), che, bollito con acqua, si trasforma in o-diiodildifenile (III).





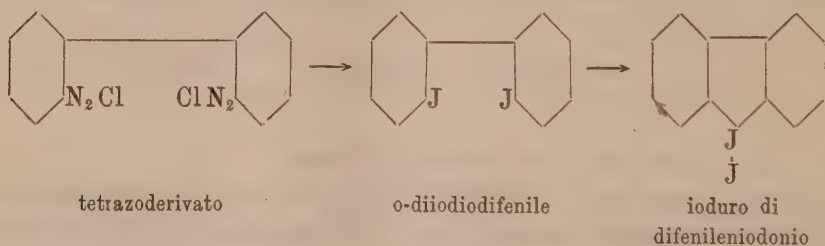
Dibattendo il derivato diiodoso, o diiodilico con ossido di argento umido si ottiene, con maggiore o minore facilità, un liquido a reazione alcalina, che dà tutte le reazioni delle basi iodoniche; la qual cosa dimostra che la chiusura dell'anello mediante l'iodio avviene anche senza ricorrere al derivato iodoso-iodilico. Concentrando il liquido alcalino si separa una sostanza solida, in fiocchi bianchi, che con ogni probabilità sarà l'idrato di difenileniodonio:



Questa sostanza non venne analizzata, non presentando essa i caratteri di conveniente purezza; invece si analizzarono i sali, che meglio si prestano ad essere purificati.

La somiglianza di comportamento dell'ioduro di questa base con quello della polvere, che si forma nella preparazione dell'o-diiododifenile, m'indusse a studiarne meglio le proprietà. Risultò infatti che quella polvere è l'ioduro di difenileniodonio, poichè anche essa dibattuta con ossido d'argento dà un liquido a reazione fortemente alcalina, dal quale per concentrazione si separa una sostanza solida identica a quella ottenuta col metodo dianzi descritto.

Evidentemente nel passaggio dal tetrazocomposto a diiododifenile avviene una interessante trasposizione degli atomi di iodio nella molecola, per cui si origina l'ioduro di difenileniodonio isomero coll'o-diiododifenile: cosa che si può rappresentare schematicamente così:



Questa trasposizione ci sta ad indicare che la chiusura dell'anello mediante l'iodio si fa colla stessa facilità con cui avviene la chiusura nel caso dell'azoto (passaggio dall'o-diamidodifenile a carbazolo).

Le ricerche ora iniziate mi fanno sperare di poter isolare ed analizzare la base libera e di studiarne meglio i derivati, quando mi sarò procurato una maggior quantità di sostanza prima. È poi facile immaginare che si potranno preparare molte altre sostanze a nuclei eterociclici contenenti carbonio e iodio: a questo proposito ho già intrapreso ricerche che mi fanno bene sperare.

PARTE SPERIMENTALE.

*Ortodiiodidifenile.* — Questa sostanza, non ancora descritta nella letteratura, si ottiene trasformando l'o-diamidodifenile (p. f. 81°) già ottenuto da Täube <sup>(1)</sup> in derivato diazoico e scomponendo il sale del tetrazoderivato con soluzione di ioduro potassico. Il rendimento in o-diiodidifenile è alquanto scarso, perchè si forma contemporaneamente una sostanza resinosa che tosto si rapprende in massa nerastra per l'iodio che l'impregna. Si estrasse con etere, il quale ne scioglie una piccola parte mentre lascia indietro una polvere bruna, insolubile a freddo nei comuni solventi. Scacciato l'etere, rimase l'o-diiodidifenile: questo, purificato convenientemente e ricristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in cristalli bianchissimi aghiformi dal p. f. 108°. La combustione e la determinazione dello iodio col metodo Carius diede i numeri richiesti per la formula  $C_{12}H_8J_2$  <sup>(2)</sup>.

La polvere bruna che l'etere lascia indisciolta fonde verso i 200-205°: questo punto di fusione così elevato poteva accennare alla presenza di carbazolo (p. f. 238°) facile ad originarsi dall'o-diamidodifenile <sup>(3)</sup>, come pure dal cloruro del tetrazoderivato <sup>(4)</sup> corrispondente. Si bollì a ricadere la sostanza con etere acetico, che esportò in piccola quantità una polvere nerastra da cui per sublimazione si ottennero squamette bianche fondenti a 239° e che davano tutte le reazioni cromatiche del carbazolo.

Rimaneva ancora indietro la polvere bruna; questa venne dibattuta con anidride solforosa e poi purificata da molta acqua bollente: si ebbe sotto forma di polvere microcristallina giallo-chiaro, p. f. 210-211°.

L'analisi elementare dimostrò trattarsi di un isomero dell'o-diiodidifenile. Infatti in cento parti:

| Calcolato per $C_{12}H_8J_2$ |       | Trovato |       |       |
|------------------------------|-------|---------|-------|-------|
|                              |       | I       | II    | III   |
| C                            | 35,50 | 35,12   | —     | —     |
| H                            | 1,99  | 2,27    | —     | —     |
| J                            | 62,54 | —       | 63,33 | 62,51 |

Come debba interpretarsi la struttura di questa sostanza vedremo dopo.

*Tetracloruro dell'o-diiodosodifenile.* — Si ottiene facilmente facendo passare una lenta corrente di cloro in una soluzione convenientemente diluita di o-diiodifenile in cloroformio. In poche ore si separa il tetracloruro in cristalli aciculari, gialli, p. f. 130-135° con decomposizione. La determina-

<sup>(1)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges. 24, 198.

<sup>(2)</sup> Qui sono riportati solamente i dati analitici delle sostanze che più interessano; per le altre verranno pubblicate altrove.

<sup>(3)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges., 25, 133.

<sup>(4)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges., 1893, 1703.

zione del cloro venne fatta titolando con iposolfito sodico la quantità di iodio che il tetracloruro sposta dallo ioduro potassico (Trovato per cento: Cl 22,67, calcolato per  $C_{12}H_8J_2Cl_4$ , Cl 25,91). La differenza in meno del 2,24 per cento nel trovato è dovuta al fatto che le ultime tracce di sostanza stentano a reagire coll'ioduro potassico, inoltre al fatto che tutti i cloruri di iodosoderivati perdono con grande facilità cloro stando all'aria. Del resto qui l'analisi aveva il solo scopo di decidere se trattavasi di prodotto biclorurato o tetraclorurato.

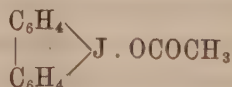
*o-Diiodosodifenile.* — Il tetracloruro, dibattuto con soluzione di potassa caustica al 4 per cento, si trasforma in due giorni in una polvere gialliccia amorfa: raccolta su filtro e lavata con etere fonde a 109-110°. Essa ha le proprietà di un iodosoderivato.

*o-Diiodildifenile.* — Lo iodosoderivato bollito con acqua si trasforma in iodilderivato. Cristalli sottili bianchi, che rassomigliano nell'aspetto allo iodilbenzolo: il punto di scomposizione è verso 280°.

*Derivati dell'idrato di difenileniodonio.* — La determinazione dell'ossigeno nell'iodilderivato (dosando l'iodio che viene spostato dall'ioduro potassico) non poté farsi, perchè trattando con ioduro potassico si ha un precipitato giallo-chiaro, che purificato dall'acqua bollente è in polvere microcristallina e fonde a 215°. Questa sostanza è identica alla polvere che si forma nel passaggio dall'o-diamidodifenile ad o-diiodidifenile. E per vero entrambe dibattute con ossido d'argento e acqua danno una soluzione a reazione fortemente alcalina, la quale per trattamento con ioduro potassico torna a precipitare lo ioduro.

La soluzione alcalina venne concentrata a bagno-maria, con che cristallizza in sottili filamenti bianchissimi una sostanza basica (forse è l'idrato di difenileniodonio, non venne ancora analizzata). Essa annerisce a 130° e fonde, scomponendosi, a 145-148°. È insolubile in etere, benzolo. La sua basicità è tale che bollita con etere acetico lo saponifica, così che per raffreddamento cristallizza l'acetato in prismi bianchi, duri, che imbruniscono a 187° circa e fondono, scomponendosi, a 195,5°. Anzi questo è un buon metodo per prepararne l'acetato.

L'analisi elementare diede i numeri richiesti per la formula:



Infatti in cento parti:

Calcolato per  $C_{14}H_{11}O_2J$

|   |       |
|---|-------|
| C | 49,72 |
| H | 3,28  |
| J | 37,55 |

Trovato

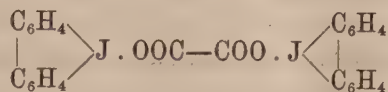
| I     | II    |
|-------|-------|
| 49,60 | —     |
| 3,79  | —     |
| —     | 37,81 |



La determinazione della grandezza molecolare dell'acetato venne crioscopicamente fatta in uretano etilico, in cui però non è molto solubile. Si trovò 376 invece del teorico 338.

La soluzione alcalina primitiva precipita colla maggior parte degli acidi o coi relativi sali alcalini. Il cloruro si ha in forma di precipitato bianco voluminoso, il bromuro è leggermente giallo, più giallo è l'ioduro: il solfato, il fosfato, il nitrato (da soluzioni più concentrate) sono bianchi, il cromato è giallo, il bicromato di color giallo più intenso, ecc.

L'ossalato cristallizza facilmente dall'acqua in prismi incolori, che all'aria ed alla luce si colorano più o meno in giallo o in rossiccio; fonde a 191-192° con decomposizione. L'analisi diede i numeri richiesti per la formula:



Si ottenne ancora la base dibattendo il diiodosodifenile oppure anche il diiodidifenile con ossido d'argento umido, la soluzione alcalina, che così si ottiene precipita con tutti i reattivi innanzi enumerati: concentrando il liquido si separa la sostanza basica.

In queste ricerche sono stato validamente coadiuvato dall'opera del laureando in chimica sig. Giuseppe Benati, che qui ringrazio pubblicamente.

**Chimica.** — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati* <sup>(1)</sup>. Nota di LUIGI MASCARELLI e di UGO PESTALOTTA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dalle ricerche compiute in questi ultimi anni sulle soluzioni solide si è indotti a credere che siano capaci di dare cristalli misti fra loro composti a catena chiusa coi loro derivati idrogenati, fino a che gli atomi di idrogeno addizionati non tolgono la struttura ciclica; pei composti a catena aperta il caso è più complicato a causa degli isomeri, che possono presentarsi nello spazio (isomeria fumaroida e malenoide) <sup>(2)</sup>.

Ora che l'idrogenazione a mezzo dell'idrogeno in presenza di nickel suddiviso ha dato al Sabatier ed al Senderens <sup>(3)</sup> risultati così fruttuosi e che le modificazioni da Ipatiew <sup>(4)</sup> apportate a questo metodo dimostrano

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Bruni e Gorni, Gazz. chim. ital., 1900, I, 55.

<sup>(3)</sup> Compt. Rend., 132, 210, 566 ecc.

<sup>(4)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges., 1907, 1281.

come ormai più nessuna sostanza aromatica sfugge alla idrogenazione completa, ci rimaneva semplificato d'assai il compito di procurarci le sostanze prime per le ricerche in proposito. Non ci parve quindi privo d'interesse l'intraprendere lo studio del comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati, adoperando gli uni o gli altri come solvente a seconda che le proprietà fisiche delle sostanze ce lo permettevano.

Gli esempî che si riscontrano nella letteratura di ricerche crioscopiche fatte con corpi ciclici più o meno idrogenati si riducono a pochi, così: l'anidride maleica ( $C_4 H_2 O_3$ ) dà soluzione solida colla succinica ( $C_4 H_4 O_3$ ) (solvente) <sup>(1)</sup>.

la diidronaftalina ( $C_{10} H_{10}$ ) dà soluzione solida colla naftalina ( $C_{10} H_8$ ) (solvente) <sup>(2)</sup>.

il tetraidrodifenile ( $C_{12} H_{14}$ ) dà soluzione solida col difenile ( $C_{12} H_{10}$ ) (solvente) <sup>(3)</sup>.

il mentolo ( $C_{10} H_{20} O$ ) dà soluzione solida col timolo ( $C_{10} H_{14} O$ ) (solvente) <sup>(4)</sup>.

Quest'ultimo è il solo esempio che corrisponda esattamente al nostro caso.

Ci servimmo per queste determinazioni del solito apparecchio Beckmann: il termometro era diviso in centesimi di grado. Le sostanze liquide furono introdotte nell'apparecchio mediante palline di vetro tarate.

Le sostanze usate, quando non è detto in modo specificato, sono della fabbrica Kahlbaum di Berlino; tutte vennero purificate per distillazione o per cristallizzazione.

I corpi con cui sperimentammo sono:

cicloesano ( $C_6 H_{12}$ ) in benzolo ( $C_6 H_6$ ) e viceversa  
esaidro-*p*-xilolo ( $C_8 H_{16}$ ) in *p*-xilolo ( $C_8 H_{10}$ )  
esaidro-naftalina ( $C_{10} H_{14}$ ) in naftalina ( $C_{10} H_8$ )  
cicloesanol ( $C_6 H_{12} O$ ) in fenolo ( $C_6 H_6 O$ )  
esaidro-*o*-cresolo ( $C_7 H_{14} O$ ) in *o*-cresolo ( $C_7 H_8 O$ )  
esaidro-*p*-cresolo ( $C_7 H_{14} O$ ) in *p*-cresolo ( $C_7 H_8 O$ )  
acido esaidrobenzoico ( $C_7 H_{12} O_2$ ) in benzoico ( $C_7 H_6 O_2$ )

Come si vede subito, nessuna delle sostanze adoperate (se si eccettua la coppia cicloesano e benzolo) permette di studiare il comportamento crioscopico dei composti aromatici sciolti nei relativi esaidrogenati, poichè la temperatura di congelamento di questi ultimi è così bassa, che non si presta ad esperienze di tal natura. Quindi le nostre ricerche sono appena iniziate,

<sup>(1)</sup> Garelli. Gazz. chim. it., 1894, II, 252.

<sup>(2)</sup> Küster, Zeit. f. phys. Ch., 8, 592.

<sup>(3)</sup> Garelli, Gazz. chim. it., 1893, II, 360.

<sup>(4)</sup> Garelli e Calzolari, Gazz. chim. it., 1899, II, 258.

nè figurano ancora nello specchio ora dato certe sostanze che sarebbe necessario studiare per risolvere la questione ora accennata.

L'unica coppia che si prestava a risolvere il quesito suaccennato era quella del cicloesano e benzolo, e con questa si fecero le determinazioni. Anche colla coppia cicloesanolo e fenolo speravamo di fare altrettanto, ma, come vedremo più tardi, il cicloesanolo, sebbene geli a temperatura sperimentabile, non ha le qualità per cui si presti ad esser usato come solvente in crioscopia. L'acido esaidrobenzoico poi, che fonde a 28° circa, non potè essere adoprato come solvente crioscopico pel suo prezzo troppo elevato.

Avvertiamo subito che, in tutti i casi finora da noi contemplati, si riscontrò sempre, che composti esaidrogenati sciolti nei relativi composti aromatici danno un abbassamento normale del punto di congelamento.

Viceversa, nell'unico caso in cui poterono esser fatte misure per un composto aromatico (benzolo) sciolto nel relativo esaidrogenato (cicloesano) si ebbero valori anormali e tali da non porre in dubbio trattarsi di formazione di cristalli misti tra le due sostanze.

Ecco ora i dati sperimentali.

Premettiamo che dalle determinazioni da noi fatte per stabilire la costante di abbassamento molecolare dell'*o*-cresolo (di cui ci serviamo poi) risultò: <sup>(1)</sup>.

|                    |           |                     |           |
|--------------------|-----------|---------------------|-----------|
| determinazioni con | difenile, | media del valore di | K = 54.46 |
| "                  | naftalina | "                   | K = 57.12 |
| "                  | dibenzile | "                   | K = 57.01 |
| media generale     |           |                     | 56.2      |

Se si applica la regola empirica di Ravult <sup>(2)</sup> si trova:

$$K = 108 \times 0.62 = 66.9$$

valore che concorda solo approssimativamente con quello trovato sperimentalmente, cosa questa che succede in molti altri casi.

Colla nota formola di van't Hoff si calcola, che il calore latente di fusione per un chilogramma di *o*-cresolo è

$$w = 0.02 \frac{(303.5)^2}{56.2} = 32.78 \text{ cal. e per una gr. molecola} = 3.54 \text{ cal.}$$

<sup>(1)</sup> Le tavole colle singole determinazioni verranno riportate per esteso in altro luogo.

<sup>(2)</sup> Compt. rend., 95, 1030 (1882).



I. *Idrocarburi.*

Cicloesano ( $C_6H_{12} = 84$ ) sciolto in benzolo.

| Num. d'ord. | Concentrazione<br>in gr. per 100<br>gr. solvente | Abbassamento<br>termometrico<br>$\Delta$ | Peso molecolare<br>( $K = 51.0$ ) |
|-------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1           | 0.707                                            | 0.44                                     | 81.9                              |
| 2           | 1.461                                            | 0.885                                    | 84.2                              |
| 3           | 2.332                                            | 1.415                                    | 84.0                              |
| 4           | 3.232                                            | 1.93                                     | 85.4                              |
| 5           | 4.792                                            | 2.755                                    | 88.1                              |
| 6           | 5.682                                            | 3.245                                    | 89.3                              |

Esaidro-*p*-xilolo ( $C_8H_{16} = 112.0$ ) sciolto in *p*-xilolo  
( $K = 43$ )

|    |        |       |       |
|----|--------|-------|-------|
| 7  | 0.3609 | 0.14  | 110.9 |
| 8  | 0.8132 | 0.32  | 109.3 |
| 9  | 1.725  | 0.67  | 110.7 |
| 10 | 3.813  | 1.425 | 115.1 |
| 11 | 5.434  | 2.01  | 116.3 |

Esaidronaftalina ( $C_{10}H_{14} = 134$ ) sciolta in naftalina.  
( $K = 69$ )

|    |        |      |       |
|----|--------|------|-------|
| 12 | 0.6588 | 0.34 | 133.7 |
| 13 | 1.983  | 1.08 | 127.2 |
| 14 | 3.596  | 1.86 | 133.4 |
| 15 | 5.238  | 2.74 | 131.9 |

Il benzolo era di quello per le determinazioni di peso molecolare, solidificava a  $5.3^\circ$ ; la costante d'abbassamento usata è  $K = 51$ . Il cicloesano proveniva dalla fabbrica Poulenc Frères di Parigi: si impiegò la parte bollente a  $81-82^\circ$  e fondente a  $6.2^\circ$ . Risulta dai dati riportati che non vi ha separazione di cristalli misti.

Il *p*-xilolo bolliva a  $138^\circ$  e solidificava a  $14.5^\circ$ ; la costante, determinata da Paternò e Montemartini <sup>(1)</sup>, è  $K = 43$ . Il relativo derivato esaidrogenato venne da noi preparato col metodo Sabatier e Senderens: il prodotto purificato bolliva a  $117-120^\circ$  e  $762^{mm}$ . Anche in questo caso i valori trovati pel peso molecolare sono normali.

La naftalina solidificava a  $79^\circ$ : usammo la costante  $K = 69$ , determinata da Auwers <sup>(2)</sup>. L'esaidronaftalina venne preparata col metodo Graebe <sup>(3)</sup>,

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. it., 1894, II, 197.

<sup>(2)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 18, 595.

<sup>(3)</sup> Ber. d. d. Ch. Ges., 16, 3032.

riducendo cioè la naftalina in tubo chiuso con fosforo e acido jodidrico: le determinazioni si fecero colla parte bollente tra 200-202° a 756<sup>mm</sup>, ed in corrente d'idrogeno secco, data la facile ossidabilità della esaidronaftalina. Anche qui i valori trovati pel peso molecolare non accennano ad anomalie per formazione di soluzione solida. Sarebbe interessante studiare il comportamento crioscopico degli altri derivati idrogenati della naftalina, tetra-, octa-, decaidronaftalina, poichè, come già dicemmo, la diidronaftalina fa soluzione solida colla naftalina.

## II. Fenoli.

Cicloesanolio ( $C_6H_{12}O = 100$ ) sciolto in fenolo.

| Num. d'ord. | Concentrazione<br>in gr. per 100 gr.<br>solvente | Abbassamento<br>termometrico<br>$\Delta$ | Peso molecolare<br>( $K = 72$ ) |
|-------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| 16          | 0.7681                                           | 0.54                                     | 102.4                           |
| 17          | 1.538                                            | 1.10                                     | 100.7                           |
| 18          | 3.107                                            | 2.21                                     | 101.2                           |
| 19          | 4.586                                            | 3.29                                     | 100.3                           |

Esaidro-*o*-cresolo ( $C_7H_{14}O = 114$ ) sciolto in *o*-cresolo  
( $K = 56.2$ )

|    |        |       |       |
|----|--------|-------|-------|
| 20 | 0.7744 | 0.41  | 106.2 |
| 21 | 1.681  | 0.92  | 102.7 |
| 22 | 3.467  | 1.84  | 105.9 |
| 23 | 6.556  | 3.465 | 106.5 |

Esaidro-*p*-cresolo ( $C_7H_{14}O = 114$ ) sciolto in *p*-cresolo  
( $K = 77$ )

|    |        |      |       |
|----|--------|------|-------|
| 24 | 0.6063 | 0.42 | 111.2 |
| 25 | 1.285  | 0.88 | 112.4 |
| 26 | 2.036  | 1.41 | 111.2 |
| 27 | 2.874  | 1.98 | 111.9 |
| 28 | 3.933  | 2.71 | 111.8 |
| 29 | 5.333  | 3.70 | 111.0 |

Data la grande igroscopicità dei fenoli qui usati, tutte le determinazioni vennero fatte in corrente di idrogeno secco.

Il fenolo sintetico di Kahlbaum da noi usato bolliva a 183° e solidificava a 40.7°. Adottammo la costante  $K = 72$  determinata da Eykmann <sup>(1)</sup>. Il cicloesanolio era della fabbrica Poulenc Frères: venne trattato con bisolfito sodico per liberarlo dal cicloesanone frammisto, seccato su solfato di

<sup>(1)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 4, 497.

sodio anidro e distillato, p. eb. 161°. Sono degni di nota i valori del peso molecolare del cicloesano in fenolo per la loro concordanza col teorico e per la loro costanza fino a concentrazioni oltre il 5 %.

L'*o*-cresolo fu mantenuto una notte sotto campana in presenza di anidride fosforica: solidificava a 30.5°; la costante di abbassamento molecolare da noi trovata è  $K = 56.2$ .

L'esaidro-*o*-cresolo della ditta Poulenc-Frères bolliva a 165° e 766<sup>mm</sup>. Il *p*-cresolo, seccato come si fece pell'*o*-cresolo, solidificava a 36°.

La costante d'abbassamento fu determinata da Eykmann <sup>(1)</sup> ed è  $K = 77$ . L'esaidroparacresolo di Poulenc bolliva nettamente a 170° e 760<sup>mm</sup>.

Nessuna di queste sostanze dimostra di aver tendenza a sciogliersi allo stato solido nel relativo fenolo, anzi i valori ottenuti emergono per la loro costanza alle varie concentrazioni.

### III. *Acidi.*

Acido esaidrobenzoico ( $C_7H_{12}O_2 = 128$ ) sciolto in benzoico.

| Num. d'ord. | Concentrazione<br>in gr. per 100 gr.<br>solvente | Abbassamento<br>termometrico<br>$\Delta$ | Peso molecolare<br>( $K = 78.5$ ) |
|-------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|
| 30          | 1.156                                            | 0.78                                     | 116.3                             |
| 31          | 2.715                                            | 1.87                                     | 113.9                             |
| 32          | 4.995                                            | 3.30                                     | 118.8                             |
| 33          | 7.536                                            | 4.95                                     | 119.5                             |

L'acido benzoico purissimo di Kahlbaum solidificava a 123°; adottammo per la costante di abbassamento il valore già trovato da Garelli e Montanari <sup>(2)</sup>, cioè  $K = 78,5$ . L'acido esaidrobenzoico pure di Kahlbaum bolliva a 232-233° a pressione ordinaria. I valori inferiori al teorico trovati pel peso molecolare dipendono verosimilmente da tracce d'umidità, poichè risulta dalla letteratura chimica che questo acido ne abbandona difficilmente le ultime tracce <sup>(3)</sup>.

I risultati di queste prime esperienze dimostrano, che nessuno dei corpi esaidrogenati adoperati è capace di sciogliersi allo stato solido nel rispettivo composto aromatico quando questo funge da solvente. Il caso inverso potè essere studiato per ora solo sciogliendo il benzolo nel cicloesano. Dai dati

<sup>(1)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 4, 594 (1889).

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. it., 1894, II, 239.

<sup>(3)</sup> Aschan, Liebig's Ann., 271, 260.



riportati già a proposito di un altro lavoro <sup>(1)</sup> si rileva, che l'anomalia presentata dal benzolo sciolto nel cicloesano è spiccata, poichè essendo 78 il peso molecolare del benzolo, il valore, che si trova alla concentrazione del 0.56 %, è già di 21 unità superiore al teorico.

Un'altra sostanza esaidrogenata, che speravamo di usare come solvente crioscopico, era il cicloesanololo od esaidrofenolo, senonchè questo corpo portato vicino alla temperatura di solidificazione si fa dapprima gommoso, indi opaco, poi a poco a poco si rapprende in massa bianca senza che il termometro segni nettamente una temperatura di solidificazione. Un fenomeno analogo succede pel mentolo <sup>(2)</sup>; è molto probabile che ciò succeda per tutti i corpi del tipo del cicloesanololo, cioè per le sostanze a funzione alcolica contenente il gruppo alcolico secondario in catena chiusa e completamente satura. Questo appare tanto più verosimile se si pensa al comportamento analogo, che presentano tutti gli alcoli grassi, cosa questa che è nota dalla letteratura chimica e che fu anche osservato da Abegg e Seitz <sup>(3)</sup>.

Come è già detto prima non impiegammo l'acido esaidrobenzoico come solvente a causa del prezzo troppo elevato.

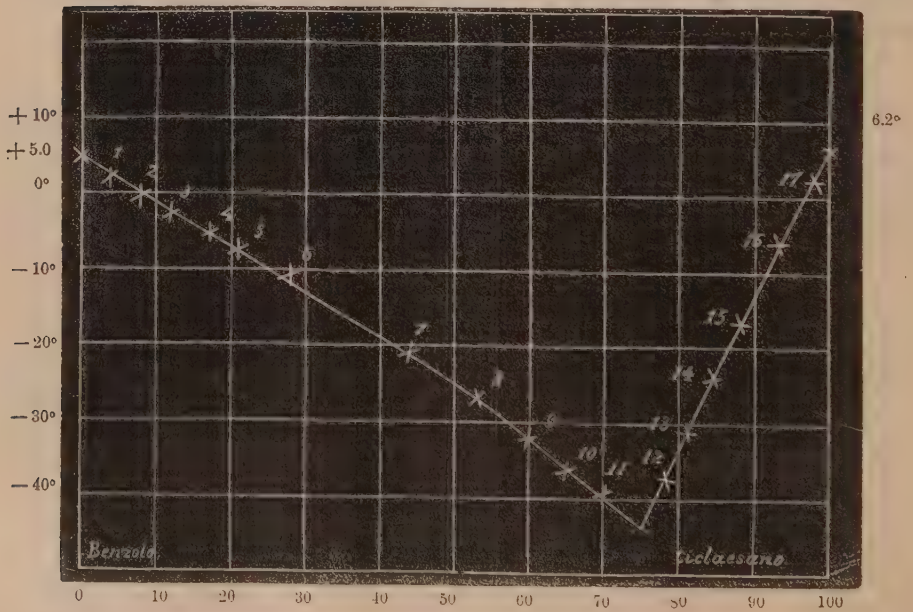
Dopo ciò non ci parve privo d'interesse lo studiare l'andamento completo della curva di congelamento fra benzolo e cicloesano. La tavola e la curva relativa riportata nella figura mostrano che essa è composta di due rami discendenti, che si incontrano in un punto eutettico, il quale, come si ricava per estrapolazione grafica, corrisponde ad una miscela di 75 p. di cicloesano e 25 p. di benzolo ed è alla temperatura di circa — 44°. Le determinazioni a bassa temperatura furono fatte colla miscela frigorifera di etere e anidride carbonica solida.

<sup>(1)</sup> Mascarelli, *Il cicloesano come solvente crioscopico*. Rend. Acc. Lincei, 1907, I, 928.

<sup>(2)</sup> Garelli e Calzolari, *Gazz. chim. it.*, 1899, II, 258.

<sup>(3)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 29, 242 (1899).

| Num. d'ordine | Benzolo<br>gr. | Cicloesano<br>gr. | Concentrazione in gr.<br>per 100 gr. di miscela |            | Temperatura |
|---------------|----------------|-------------------|-------------------------------------------------|------------|-------------|
|               |                |                   | Benzolo                                         | Cicloesano |             |
| 0             | 3.07           | —                 | 100                                             | 0          | + 5.0       |
| 1             | —              | 0.1368            | 95.73                                           | 4.27       | + 2.1       |
| 2             | —              | 0.2821            | 91.59                                           | 8.41       | — 0.4       |
| 3             | —              | 0.4435            | 87.39                                           | 12.61      | — 2.8       |
| 4             | —              | 0.6306            | 82.96                                           | 17.04      | — 5.2       |
| 5             | —              | 0.8291            | 78.74                                           | 21.26      | — 7.6       |
| 6             | —              | 1.2091            | 71.74                                           | 28.26      | — 11.3      |
| 7             | —              | 2.4129            | 55.99                                           | 44.01      | — 21.3      |
| 8             | —              | 3.4450            | 47.12                                           | 52.88      | — 26.9      |
| 9             | —              | 4.6507            | 39.76                                           | 60.24      | — 32.4      |
| 10            | —              | 5.7122            | 34.95                                           | 65.05      | — 36.2      |
| 11            | 1.8513         | 4.3402            | 29.90                                           | 70.10      | — 39.6      |
| 12            | 0.8403         | 3.077             | 21.45                                           | 78.55      | — 37.1      |
| 13            | 0.7152         | —                 | 18.86                                           | 81.14      | — 31.2      |
| 14            | 0.5616         | —                 | 15.44                                           | 84.56      | — 24.2      |
| 15            | 0.4058         | —                 | 11.66                                           | 88.34      | — 16.5      |
| 16            | 0.1764         | 2.497             | 6.58                                            | 93.42      | — 6.7       |
| 17            | 0.1036         | 5.53              | 1.84                                            | 98.16      | + 2.5       |
| 18            | 0              | 2.49              | 0                                               | 100        | + 6.2       |



Il comportamento del cicloesano in benzolo è quasi normale fino alla concentrazione del 14 % circa (conc. n. 3), poi i valori del peso molecolare che si calcolano vanno crescendo rapidamente, come succede in tutti i casi di soluzioni concentrate. Il ramo di curva su cui si separa come fase solida il cicloesano invece giace tutto più alto di quello, che richiederebbe il comportamento normale di questi corpi. Si tratta quindi di due sostanze solubili limitatamente allo stato solido. Casi simili sono già noti e qui ci piace di ricordare quello osservato da Bruni e Padoa <sup>(1)</sup>, cioè che se si sciolgono i nitroderivati aromatici nei rispettivi derivati alogenati si ha in generale formazione di soluzione solida: mentre invece usando come solvente il nitroderivato si hanno valori debolmente anormali o normali.

Il fenomeno presentato dal benzolo e cicloesano è evidentemente dovuto ad isodimorfismo dei corpi in questione. Sarebbero interessanti misure cristallografiche in proposito. Al riguardo notiamo che in una memoria di Zelinsky <sup>(2)</sup> questo Autore dice: « Ein krystallographischer Vergleich mit dem äusserlich ähnlich krystallisirenden Benzol, nach der liebenswürdigen Mittheilung meines Collegen Prof. Wernadsky, erwies, dass das Hexamethylen anscheinend in regulären Systeme krystallisirt und die Krystalle nur sehr schwach auf polarisirtes Licht wirken, während die rhombischen Prismen des Benzols bekanntlich stark auf polarisirtes Licht einwirken ». Non abbiamo trovato altra descrizione più particolareggiata.

In corso abbiamo anche lo studio dell'equilibrio tra fenolo e cicloesanol, il quale, dai dati finora ottenuti, si mostra anche più interessante, ma su questo ci riserviamo di ritornare ad esperienza completa.

#### Conclusione.

In questo lavoro si studiò la capacità a formare cristalli misti tra sostanze del tipo aromatico e le relative esaidrogenate. Le sostanze finora studiate appartengono alle serie degli idrocarburi, dei fenoli e degli acidi.

Ogni qualvolta si scioglie la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico non si osserva anomalia crioscopica.

Il caso inverso, cioè quello di sciogliere il composto aromatico nel relativo esaidrogenato, poté applicarsi solo pel benzolo sciolto in cicloesano ed in questo caso si nota un'anomalia crioscopica assai spiccata, dovuta alla formazione di cristalli misti fra le due sostanze.

Il cicloesanol, come il mentolo studiato da Garelli e Calzolari, e come la maggior parte degli alcoli grassi, non si presta ad essere usato quale solvente crioscopico.

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. it., 1904, I, 133.

<sup>(2)</sup> Berich. d. d. Ch. Ges., 1901. 2799.



**Chimica.** — *Su alcuni sali complessi del perossido di uranio*<sup>(1)</sup>.

Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e di FERRUCCIO BIMBI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In uno studio di carattere analitico eseguito da uno di noi sulle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio <sup>(2)</sup> fu accennato alle ragioni per le quali occorre ammettere la esistenza di composti solubili di detto perossido diversi dai sin qui conosciuti. Nella presente Nota ci proponiamo di riferire brevemente sui tentativi fatti per identificare alcuni di questi composti e sui risultati finora ottenuti.

Indizii che permettano di arguire l'esistenza di persali solubili nelle soluzioni di sali di uranile addizionate di acqua ossigenata sono facilissimi ad osservarsi, per poco che si operi su soluzioni concentrate o in presenza di sali estranei; ma nel più dei casi la soluzione, dopo un tempo più o meno lungo, si intorbidisce con precipitazione di perossido di uranio, senza che si riesca ad ottenere il persale inizialmente formatosi. Questo comportamento fu la causa di una certa perdita di tempo nei primi saggi, eseguiti su sali inorganici e quando non si poteva ancora avere una idea del carattere generale di questi nuovi composti; e in tal modo pure si spiega come, dopo tanto tempo che è noto il perossido di uranio, nessuno avesse finora sospettato l'esistenza di tali suoi derivati. I primi risultati favorevoli si cominciarono ad ottenere quando si presero in esame i sali organici dell'uranio, che, assai più degli inorganici, si prestano alla formazione di persali; perciò, e anche pel fatto che la maggior parte dei preparati così finora ottenuti si riferiscono a questa categoria, cominceremo la nostra esposizione dai derivati organici.

Se una soluzione concentrata di acetato di uranile viene addizionata di  $H_2O_2$  si ha da principio una colorazione arancione senza precipitato, e poi si depone il perossido idrato, ma in quantità non corrispondente all' $H_2O_2$ , di cui una parte resta in soluzione, e tanto più quanto più questa è concentrata rispetto al sale di uranio; lo stesso effetto ha la presenza di un acetato alcalino che, se in quantità sufficiente, può impedire interamente la precipitazione del perossido, come già aveva osservato uno di noi <sup>(3)</sup>. Finora abbiamo studiato più particolarmente il caso dell'acetato di ammonio, e si è trovato che aumentando gradualmente la quantità di quest'ultimo, la colo-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> V. questi Rendiconti, XV, 2° sem. 1906, pp. 429 e 494.

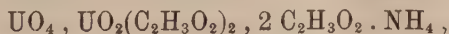
<sup>(3)</sup> L. c.

razione arancione va divenendo sempre più intensa e più stabile, e maggiore la quantità di uranio che può restare in soluzione allo stato di persale, senza precipitare come perossido, sino a raggiungerne il limite di solubilità, dopo di che il persale si depone cristallizzato allo stato solido.

Si sono ottenuti buoni risultati colle proporzioni seguenti: 10 gr. di nitrato di uranio cristallizzato (preferito all'acetato a causa della sua facile solubilità) e 10 gr. di acetato ammonico sono portati al volume di 110 cc. di soluzione e trattati con 20 cc. di  $H_2O_2$  1,5 normale (cioè meno della quantità equivalente all'uranile). La soluzione giallo-arancio comincia a deporre già dopo qualche minuto aghetti gialli, la cui quantità va crescendo col tempo, che dopo un paio d'ore sono raccolti su filtro, separati il più possibile dalle acque madri, ancora gialle, lavati con alcool a 95°, che scioglie tanto l'acetato ammonico quanto l'eccesso di sale di uranile, poi con etere anidro, e infine liberati dall'etere con una breve esposizione all'aria. I cristalli, con una soluzione abbastanza concentrata di acetato ammonico, si sciolgono in liquido limpido di color giallo che si decompone con precipitazione di perossido di uranio per riscaldamento un po' prolungato o per aggiunta di  $H_2O_2$ ; lo stesso ha luogo al contatto dell'acqua pura. La determinazione quantitativa dei componenti, di cui i saggi qualitativi avevano accertato la presenza, ha dato i seguenti risultati:

|                | Calcolato % | Trovato       |
|----------------|-------------|---------------|
| Uranio         | 56,67       | 56,29         |
| O attivo       | 1,89        | 1,88          |
| Anidr. acetica | 24,15       | 23,90 ; 24,48 |
| Ammoniaca      | 4,04        | 3,96 ; 3,96.  |

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



e la concordanza, come si vede, è soddisfacente.

Secondo questa formula, nel persale in questione il perossido di uranio si unirebbe in complesso con l'anione già complesso  $UO_2(C_2H_3O_2)_4''$ , e tale ammissione rende soddisfacentemente conto della poca stabilità di questo persale che può sussistere solo nelle soluzioni concentrate di acetato ammonico, dove la presenza di molti aceto-joni ostacola la dissociazione dell'anione  $UO_2(C_2H_3O_2)_4''$ , alla cui esistenza è subordinata quella del complesso perossidico (1).

(1) Poichè coi presenti persali dell'uranio e cogli altri, già resi precedentemente noti, del molibdeno, tungsteno, titanio (v. questi Rendiconti XVI, 1° sem. pp. 963-966 e XVI, 2° sem., pp. 265-273 e 349-352) viene inaugurata una nuova serie di sali complessi di cui finora non si conoscevano rappresentanti, non è forse inopportuno fissarne fin d'ora la nomenclatura. Mi pare che ciò possa farsi nel miglior modo premettendo al nome del

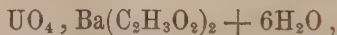
Più che la preparazione di qualche altro sale alcalino di questo stesso tipo, per questo primo lavoro presentava interesse la preparazione di un sale alcalino-terroso, dove sarebbe stata diversa la valenza della base, e così è stato preparato l'ozouranilacetato di bario.

Anche l'acetato di bario, come quello ammonico, ritarda la precipitazione dell'acetato di uranile con  $H_2O_2$ , ma in grado minore: onde fu necessario adoperarlo in concentrazione più forte per poterne preparare il persale corrispondente. Gr. 3,2 di acetato di uranile, e 15,5 di acetato baritico cristallizzato furono sciolti in acqua calda con aggiunta di 4 cc. di acido acetico glaciale (per risciolgiere il sale basico di uranile separatosi) e portati a 55 cc. Per aggiunta di 1 cc. di Perhydrol Merck la soluzione assume dapprima un bel colore arancione, poi s'intorbidisce e depone lentamente un precipitato giallo polverulento e sottile, restando il liquido quasi perfettamente scolorato dopo qualche ora. Il precipitato fu raccolto su filtro, liberato il più possibile dalle acque madri sirropose, macinato in mortaio con alcool metilico a 90°, che scioglie abbastanza bene l'acetato baritico senza alterare visibilmente il persale, poi lavato con alcool a 98° e con etere. Si ha così una polvere gialla che in presenza di acqua si scompone con formazione di precipitato e in soluzione concentrata e un po' acida di acetato baritico si scioglie a caldo in liquido arancione che col tempo vira al giallo, senza precipitare.

L'analisi ha fornito i seguenti risultati:

|                | Calcolato % | Trovato      |
|----------------|-------------|--------------|
| Uranio         | 35,81       | 36,41        |
| O attivo       | 2,40        | 2,39; 2,37   |
| Bario          | 20,63       | 20,09; 20,41 |
| Anidr. acetica | 15,32       | 15,71; 15,17 |
| Acqua          | 16,23       | 15,02.       |

I valori calcolati si riferiscono alla formola



che concorda abbastanza bene coi dati sperimentali, ma è affatto diversa da quella trovata pel sale ammonico. Potrebbe supporre che il sale abbia subito una decomposizione per opera dell'alcool metilico di lavaggio, ma, oltre il fatto che esso dopo lavato è solubile nell'acetato baritico come lo è appena

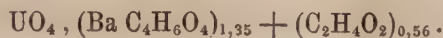
---

sale complesso, da cui il persale deriva, la particella Ozo-, già adoperata per composti analoghi dal Muthmann (Ber. XXXI, 1836); così il sale sopra descritto sarebbe ozouranilacetato di ammonio. Naturalmente per altri sali la cui costituzione non è ancora del tutto posta in chiaro, bisognerà attendere che questa sia definitivamente stabilita prima di assegnare il nome.

A. M.



precipitato, parlano contro questa ipotesi i risultati dell'analisi di un preparato che non fu lavato, ma solo liberato alla meglio dalle acque madri siropose per compressione tra carta. Da quei risultati si calcola per i vari componenti il rapporto:



Si ha, come si vede, un forte eccesso di acido acetico e di bario, spiegabili colla depurazione forzatamente incompleta, ma l'ossigeno attivo è pur sempre in quantità equivalente all'uranio, onde occorre ammettere che la formula  $\text{UO}_4, \text{Ba C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  rappresenta realmente la composizione dell'ozouranilacetato di bario. Naturalmente essa non ne esprime la costituzione,

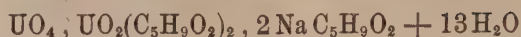
per la quale si propone provvisoriamente la formula  $\text{UO}_2 \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ac}_2 \end{array} \text{Ba}$ , o la

equivalente raddoppiata. Il sale in questione risulterebbe per tal modo dall'unione dell'uranilacetato coll'ozouranato di bario, e questa differenza di costituzione renderebbe conto, fino a un certo punto, della differenza di proprietà (specie per quanto riguarda la solubilità) fra esso e l'ozosale ammonico. Del resto la sopracitata formula è appoggiata, come vedremo, dai risultati ottenuti con altri sali.

Per vedere se nella serie alifatica si mantiene a lungo la proprietà di dare questi ozosali, abbiamo esaminato il comportamento di un valerianato. Versando una soluzione concentrata di nitrato di uranile in un eccesso di valerianato sodico al 15 % si ha un precipitato giallo-chiaro caseoso, che non si scioglie neppure agitato a lungo colle acque madri, e che consta verosimilmente di uranilovalerianato sodico. Questo sale non era stato preparato finora e per la sua insolubilità si distingue dagli omologhi inferiori. Senza esaminarlo ulteriormente si versò nel liquido un difetto (80 % della quantità equivalente all'uranile) di Perhydrol. Il precipitato per agitazione si sciolse con bella colorazione dorata, e dalla soluzione limpida si deposero dopo poco cristalli arancione i quali furono raccolti su filtro, dove si trasformarono in una massa pastosa, a causa dell'acido valerianico, poco solubile, liberatosi per azione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  sul sale di uranile. L'acido valerianico fu eliminato macinando sotto ligroina la massa liberata il più possibile dalle acque madri, e si ottenne così una polvere gialla, asciutta e priva di odore, che fu sottoposta all'analisi coi seguenti risultati:

|                    | Calcolato % | Trovato |
|--------------------|-------------|---------|
| Uranio             | 38,10       | 38,24   |
| O attivo           | 1,27        | 1,18    |
| Anidr. valerianica | 28,16       | 31,63   |
| Sodio              | 3,66        | 4,54    |
| Acqua              | 18,63       | 19,19   |

I valori calcolati si riferiscono alla formula



e la concordanza è in generale soddisfacente, meno che pel sodio e l'anidride valerianica, il cui eccesso non indifferente può forse spiegarsi colla presenza di una certa quantità di valerianato sodico. Comunque, risulta indubbiamente che il tipo del composto è lo stesso che per l'acetato, e che quindi i varii acidi alifatici si comportano uniformemente sotto questo riguardo.

Dopo gli acidi alifatici si sono esaminati gli uranilosali di alcuni acidi bibasici, e primo fra tutti l'ossalico. Per azione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  sull'uranilossalato ammonico si formano ozosali che sono abbastanza stabili anche in assenza di un eccesso di ossalato alcalino; in questo caso perciò poterono prepararsi varii composti a seconda che nella soluzione era presente o no l'ossalato ammonico.

Una soluzione satura di uranilossalato ammonico dà con  $\text{H}_2\text{O}_2$  una colorazione arancione, e poi depone lentamente una polvere gialla ben filtrabile, solubile lentamente, ma in liquido limpido, nell'acqua fredda, più rapidamente nella calda, ove si ha pure notevole sviluppo di gas, senza però che precipitino, almeno nei saggi in piccolo, quantità apprezzabili di  $\text{UO}_4$ .

I risultati analitici sono stati i seguenti:

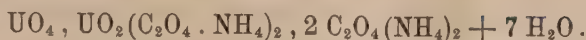
|                 | Calcolato % | Trovato |
|-----------------|-------------|---------|
| Uranio          | 59,50       | 59,46   |
| O attivo        | 1,98        | 1,90    |
| Anidr. ossalica | 17,89       | 17,48   |
| Ammoniaca       | 4,23        | 4,10    |

I valori si riferiscono alla formula  $\text{UO}_4, \text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_4)_2$ . Anche in questo caso dunque l' $\text{UO}_4$  si copula all'anione complesso  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2''$ , e poichè questo anione, come risulta anche dagli studi del Dittrich, possiede una stabilità considerevole, si comprende come possa essere abbastanza stabile anche l'ozosale.

Operando in presenza di una soluzione satura di ossalato ammonico, si hanno qualitativamente gli stessi fenomeni: ma la polvere gialla, che si ottiene anche in questo caso, dà all'analisi un risultato diverso.

|                 | Calcolato % | Trovato |
|-----------------|-------------|---------|
| Uranio          | 41,24       | 41,24   |
| O attivo        | 1,36        | 1,37    |
| Anidr. ossalica | 24,80       | 26,27   |
| Ammoniaca       | 8,81        | 8,44    |

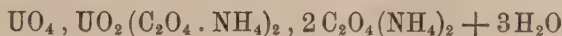
I valori calcolati si riferiscono alla formula



Operando infine in presenza di ossalato ammonico un po' diluito, si ha con  $\text{H}_2\text{O}_2$  solo colorazione dorata, senza precipitato; questo fu provocato per aggiunta di alcool in quantità insufficiente a precipitare l'eccesso di ossalato ammonico, come ci si accertò con saggi paralleli, e la polvere così ottenuta diede all'analisi i seguenti risultati:

|                 | Calcolato % | Trovato |
|-----------------|-------------|---------|
| Uranio          | 43,97       | 44,15   |
| O attivo        | 1,47        | 1,55    |
| Anidr. ossalica | 26,43       | 27,80   |
| Ammoniaca       | 9,39        | 9,56    |

I valori calcolati si riferiscono alla formula



che si differenzia dalla precedente solo pel minore contenuto in acqua; ciò può essere dovuto all'azione disidratante dell'alcool. Più importante però è il fatto che, mentre si ha una concordanza soddisfacente per l'uranio, ossigeno attivo e ammoniaca, l'anidride ossalica è in eccesso, e di una quantità pressochè uguale in ambedue i preparati; ciò mostrerebbe che al composto sopra ammesso è frammisto un altro più povero di acqua e più ricco di acido ossalico (che vi esisterà verosimilmente in forma di sale acido di ammonio). Ma su questo porteran luce studii ulteriori; pel momento basta constatare che, anche preparato in quelle condizioni, l'ozosale, per quanto concerne il rapporto fra uranio e ossigeno attivo, mantiene il tipo  $\text{UO}_4, \text{UO}_2 \text{X}_4 \text{M}_2$ .

Si è poi esaminato l'uranilosuccinato sodico. Questo sale, che è evidentemente di una complessità assai meno spinta dell'ossalato, è capace ancora di dare un ozoderivato, ma solo in una soluzione concentrata (30 %) di succinato sodico, la cui presenza rende difficile il poter precipitare puro, mediante l'aggiunta dell'alcool, l'ozosale. Perciò abbiamo, sì, ottenuto a questo modo un precipitato giallo, decomponibile al contatto dell'acqua con precipitazione di  $\text{UO}_4$  e solubile inalterato con color dorato in soluzione concentrata di succinato sodico, ma poichè all'analisi non ci ha dato risultati soddisfacenti, non li riportiamo, contentandoci per ora di questi accenni qualitativi.

Dopo gli acidi alifatici, è stato esaminato un acido bibasico aromatico, l'ortoftalico. Una soluzione di uraniloftalato sodico (da nitrato di uranio e ftalato sodico in quantità calcolata) per aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  depone lentamente un precipitato giallo, mucillaginoso, che è quasi impossibile a filtrare e che trattato con alcool si decompone con precipitazione di  $\text{UO}_4$ , onde non è



stato ulteriormente esaminato. Invece operando in presenza di un eccesso di ftalato sodico si ha solo colorazione intensa, ma non precipitato, che può ottenersi solo per aggiunta di una quantità rilevante di alcool a 95° (6 a 7 volumi). In queste condizioni si ha una lenta separazione di fiocchi gialli, che può essere accelerata assai agitando vivamente il liquido, fino a non restare quasi più uranio in soluzione. Il precipitato mostra la tendenza ad aderire alla carta fra cui si comprime per eliminarne le acque madri; è solubile quasi inalterato nell'acqua con colore oro, e all'analisi ha fornito i dati seguenti:

|                | Calcolato % | Trovato    |
|----------------|-------------|------------|
| Uranio         | 38,80       | 38,70      |
| O attivo       | 2,60        | 2,88; 2,74 |
| Anidr. ftalica | 26,00       | 20,35      |
| Sodio          | 7,50        | 7,90       |
| Acqua          | 14,65       | 17,25      |

I valori calcolati si riferiscono alla formula  $\text{UO}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 \text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , e, nonostante la divergenza nell'anidride ftalica e nell'acqua, siamo indotti ad ammettere che anche qua esista un complesso del tipo  $\text{UO}_2 \begin{matrix} \text{O}_2-\text{Na} \\ \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4-\text{Na} \end{matrix}$ , o il corrispondente raddoppiato. E qui notiamo come anche i risultati ottenuti dalle analisi dell'ozouranilosuccinato sodico, sebbene non concordanti sufficientemente con una formula semplice, accennano però chiaramente all'esistenza di un complesso di questo stesso genere.

Fin qui quanto riguarda gli uranilosali organici. Degli inorganici abbiamo meno da dire. Col nitrato, cloruro, solfato ecc. di uranile è abbastanza facile ottenere, specie in presenza dei corrispondenti sali alcalini, con  $\text{H}_2\text{O}_2$  colorazioni aranciate senza precipitato: ma questo si produce poco dopo, e per ora non si è potuto isolare gli ozosali inizialmente formatisi. Migliori risultati si sono avuti coll'uranilopirofosfato sodico,  $\text{UO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Na}_2$ , sale fortemente complesso. Questo sale, sciolto in acqua colla quantità equivalente di pirofosfato sodico, per aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$  si intorbida quasi immediatamente e depone gocce oleose, che col tempo si induriscono e tanto più rapidamente quanto più concentrata è la soluzione. Evidentemente il liquido soprastante opera una specie di « Aussalzung » sulla soluzione soprasatura, oleosa, che si depone inizialmente, e questa è una delle ragioni per cui è necessario quell'eccesso di pirofosfato alcalino. La sostanza arancione, di consistenza cerosa, fu raccolta e asciugata accuratamente fra carta, ma non si poté comprimerla, perchè ha tendenza ad aderire tenacemente alla carta, mentre i varii frammenti si riuniscono in una massa unica. La sostanza è solubile nell'acqua, specie a caldo, con piccola decomposizione.

Aggiungiamo qualche parola sui metodi analitici adoperati. Il trattamento della soluzione nitrica con mercurio o stagno metallici risultò insufficiente a separare l'acido fosforico dall'uranio, di cui una parte viene trascinata col precipitato; il secondo metodo tuttavia fu utilizzato per determinare l'alcali nella soluzione soprastante. L'acido pirofosforico, previa digestione con acido nitrico per convertirlo in ortofosforico, fu determinato come fosfomolibdato ammonico, secondo Woy (I), o come fosfato di uranio (II); i risultati dei due metodi, per ragioni ignote, non concordavano interamente fra loro. Per l'uranio fu tentata la precipitazione allo stato di  $\text{UFl}_4$  per riduzione elettrolitica in soluzione fluoridrica, proposta anni sono per altro scopo da F. Giolitti; si ha in tal modo un precipitato interamente esente di acido fosforico e di alcali, purchè si distacchino le parti che tenderebbero ad aderire alla capsula di platino, e si faccia un buon lavaggio per decantazione.

Ecco i valori ottenuti:

|                  | Calcolato % | Trovato                |
|------------------|-------------|------------------------|
| Uranio           | 40,00       | 38,80                  |
| O attivo         | 2,67        | 2,60                   |
| Anidr. fosforica | 11,86       | 12,80 (I); 13,42 (II). |
| Sodio            | 7,70        | 7,09                   |
| Acqua            | 27,08       | 26,76                  |

I valori calcolati si riferiscono alla formula  $2\text{UO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ , e anche in questo caso occorre perciò ammettere una apparente addizione dell' $\text{UO}_4$  al sale alcalino, la quale si potrà poi interpretare con un simbolo

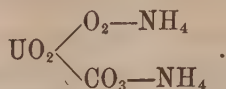
di questo genere:  $\left( \text{UO}_2 \begin{array}{l} \text{O}_2 - \text{Na} \\ \text{O} - \text{PO} - \text{O} - \text{Na}_2 \end{array} \right)_2 \text{O}$ , analogamente allo ftalato,

acetato baritico ecc.

Un altro sale fortemente complesso dell'uranio è l'uranilocarbonato ammonico. Se una soluzione abbastanza concentrata di questo sale, avuta facendo gorgogliare  $\text{CO}_2$  in una sospensione di uranato ammonico, si tratta con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si ha una colorazione rosso-aranciata senza precipitato; questo può ottenersi per aggiunta di alcool, e la sostanza cristallina polverulenta così ottenuta, lavata con alcool e compressa fra carta, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

|                  | Trovato % | Calcolato |
|------------------|-----------|-----------|
| Uranio           | 54,87     | 54,22     |
| O attivo         | 3,68      | 3,37      |
| Anidr. carbonica | 10,12     | 10,14     |
| Ammoniaca        | 7,85      | 7,35      |

I valori calcolati si riferiscono alla formula  $\text{UO}_4, \text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , e dalla buona concordanza coi dati sperimentali dobbiamo concludere che anche in questo caso si ha che fare con un composto del tipo



La preparazione e le proprietà degli ozosali dell'uranio descritti nella presente Nota mostrano a sufficienza che siamo di fronte ad una intera classe di nuovi composti, il cui studio è attualmente continuato in questo laboratorio.

Nella « Gazzetta chimica » pubblicheremo quanto prima i dati analitici completi e qualche particolare accessorio relativo ai composti qui descritti

**Chimica.** — *Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri* <sup>(1)</sup>. Nota di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In continuazione di nostre precedenti ricerche già pubblicate <sup>(2)</sup>, ci occupiamo nella Nota presente della grandezza molecolare che compete ai sali di Roussin, ossia ai ferro-nitrosolfuri del tipo  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ , intorno alla quale non esistono finora che notizie incerte.

Ricordiamo a tal proposito che Pawel <sup>(3)</sup>, uno degli autori che per l'addietro si è occupato dei ferro-nitrosolfuri, in un breve capitolo intorno alla probabile costituzione di questi sali, ammette senza basarsi su alcun dato sperimentale, che essi posseggano una formola doppia, cioè  $[\text{Fe}_8(\text{NO})_{14}\text{S}_6]\text{R}'_2$ , per potere così mettere in evidenza una molecola di solfuro alcalino.

Gli unici autori che abbiano però affrontato direttamente la questione della grandezza molecolare dei sali di Roussin sono Marchlewski e Sachs in una Nota pubblicata nel 1892 <sup>(4)</sup>. Questi, approfittando della solubilità del ferro-nitrosolfuro di potassio  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$  nell'etere etilico, hanno eseguito delle determinazioni ebullioscopiche in tale solvente concludendo per un peso molecolare semplice, corrispondente cioè alla formola  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ .

Le determinazioni di Marchlewski e Sachs non si potevano però assumere come prove definitive dappoichè non era escluso che l'etere, avesse

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bellucci e Venditori, Gazz. chim. ital., 35 (2), 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, id. id., 37 (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, id. id., 37 (2), 22 (1907).

<sup>(3)</sup> Berichte 15, 2600, 1882.

<sup>(4)</sup> Zeit. Anorg. 2, 175, 1892.



provocato in tal caso qualche eventuale alterazione. E difatti gli autori ora ricordati, pur credendo di poter escludere questa alterazione, data la breve durata della prova ebulliscopica, affermano tuttavia la necessità di controllare in qualche modo le loro conclusioni.

Dalla comparsa della Nota ricordata di Marchlewski e Sachs, avvenuta nel 1892, fino ad oggi, non è stata però pubblicata, a quanto noi sappiamo, alcuna altra esperienza in proposito, rimanendo così la questione in uno stato di grande incertezza. Prima di procedere oltre nello studio da noi intrapreso sui ferro-nitrosolfuri era quindi necessario di chiarire, possibilmente in modo definitivo, questo punto di grande importanza per spiegare la costituzione di tali composti. Abbiamo a tale scopo compiuto le ricerche i cui risultati qui sotto brevemente esponiamo.

#### PARTE SPERIMENTALE.

Prima di tutto sono state da noi ripetute con l'etere le prove ebulliscopiche sopra ricordate, impiegando in una prima serie di esperienze, i nitrosolfuri di potassio e di sodio.

Era preferibile adoperare questi sali cristallizzati dall'etere, ma questo solvente nell'atto della cristallizzazione provoca su di essi una decomposizione non trascurabile. Essi furono invece purificati per ripetute cristallizzazioni dall'acqua e seccati prima su cloruro di calcio e poi per qualche ora su acido solforico. L'etere impiegato era stato purificato con la massima cura, trattando per più giorni il prodotto commerciale rettificato con miscuglio cromatico fino a che questo accennava a ridursi; quindi scaldato all'ebollizione a ricadere su soluzione concentrata di potassa caustica e distillato poi più volte sopra ossido di bario. Il prodotto ottenuto bolliva fra  $34^{\circ},8-35^{\circ}$  (press. mm. 759). Trascuriamo naturalmente di descrivere le precauzioni adoperate nell'apparecchio ebullioscopico per evitare l'influenza dell'umidità atmosferica, precauzioni che sono state messe in opera, per quanto meglio si è potuto, anche per gli altri solventi organici di cui parleremo in seguito, specialmente avuto riguardo all'introduzione della sostanza.

Le nostre numerose determinazioni ebullioscopiche in etere ci hanno sempre condotto a risultati molto discordanti fra loro e del tutto saltuari. I pesi molecolari avuti dall'esperienza oscillavano infatti da un massimo corrispondente all'incirca alla formola semplice dei nitrosolfuri, fino a valori anche inferiori alla metà di questa, e ciò impiegando concentrazioni variabili entro limiti vasti. Marchlewski e Sachs nelle due determinazioni eseguite (loc. cit.), hanno adoperato concentrazioni molto piccole (0,31 % e 0,62 %), misurando innalzamenti minimi di temperatura ( $0^{\circ},012$  e  $0^{\circ},022$ ), e sembra a noi strano che tali autori si siano limitati a sperimentare con concentrazioni così piccole ed insolite, leggendo degli innalzamenti minimi,

quando il solvente permettera benissimo di usare molto maggiori concentrazioni. Una sola volta con una concentrazione del 0,63 %, noi abbiamo constatato un innalzamento di 0°,022, per cui si calcola un peso molecolare pari a 609, abbastanza vicino cioè a quello del sale  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ . A tale determinazione però noi non possiamo attribuire alcun valore definitivo.

Per togliere ogni dubbio sulla possibile influenza che nelle nostre determinazioni potesse avere l'acqua di cristallizzazione dei nitrosolfuri di sodio e di potassio impiegati, abbiamo anche sperimentato con il sale anidro di piridina  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3\text{H}]\text{Py}$ , col quale però si sono ottenuti gli stessi valori discordanti e saltuarî, mentre d'altra parte le prove di controllo eseguite, impiegando come sostanza la naftalina, ci hanno dato sempre buoni risultati.

Vogliamo anche ricordare a proposito delle determinazioni ebullioscopiche in etere, che, se questo contiene dell'alcool etilico, come avviene per il prodotto commerciale rettificato, si hanno fenomeni molto singolari. Il più delle volte, con concentrazioni di nitrosolfuro, pure variabili entro limiti molto estesi (dal 0,24 % al 2,30 %), si hanno abbassamenti in luogo di innalzamenti del punto di ebollizione, e solo elevando molto le concentrazioni si può risalire al punto di ebollizione del solvente puro e raramente oltrepassarlo di pochissimo. Tali fenomeni sono del tutto evitati impiegando etere etilico scrupolosamente purificato dall'alcool, con il quale si hanno sempre innalzamenti di temperatura. Intorno al fenomeno suddetto non abbiamo creduto opportuno di stabilire indagini, perchè ci avrebbero portato lontano dal nostro scopo, soltanto ci è sembrato necessario ricordarlo per mostrare a quali fallaci risultati ebullioscopici possa condurre un etere impuro di alcool.

Noi dobbiamo tuttavia concludere che l'etere etilico non si presta per determinazioni ebullioscopiche sopra i nitrosolfuri, per quanto apparentemente non sia possibile constatare alcun indizio di decomposizione durante l'esperienza, e per quanto lo stesso nitrosolfuro alcalino resista, come vedremo fra breve, a determinazioni ebullioscopiche in acqua.

Verificato come l'etere non si presti alla risoluzione del nostro problema, abbiamo esteso le indagini compiendo anzitutto determinazioni di conducibilità elettrica sulle soluzioni acquose del nitrosolfuro sodico, ricorrendo cioè alla nota regola di Ostwald e Walden.

Riportiamo qui appresso i risultati ottenuti impiegando il sale sodico purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, ben seccato tra carta e poi su cloruro di calcio, e poniamo a lato per confronto i valori di conducibilità trovati da Walden <sup>(1)</sup> per l'arseniato monosodico e per il butirrato sodico.

(1) Zeitschr. f. Physik. 2, 53 (1888).

| $t = 25^{\circ}$ | $[\text{Fe}^4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$ |         |       | $\text{AsO}_4\text{H}_2\text{Na}$ | $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{COONa}$ |
|------------------|-------------------------------------------------|---------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| $v$              | $\mu_1$                                         | $\mu_2$ | $\mu$ | $\mu$                             | $\mu$                                   |
| 32               | 64,4                                            | 64,2    | 64,3  | 72,3                              | 71,8                                    |
| 64               | 65,9                                            | 65,3    | 65,6  | 75,5                              | 74,4                                    |
| 128              | 67,6                                            | 66,9    | 67,2  | 78,3                              | 77,0                                    |
| 256              | 68,9                                            | 68,8    | 68,8  | 80,6                              | 78,9                                    |
| 512              | 72,0                                            | 71,2    | 71,6  | 82,7                              | 80,7                                    |
| 1024             | 74,0                                            | 75,0    | 74,5  | 84,0                              | 82,5                                    |
|                  | $\Delta = 10,2$                                 |         |       | $\Delta = 11,7$                   | $\Delta = 10,7$                         |

dopo 16 ore:

| $v$  | $\mu_1$ |
|------|---------|
| 32   | 64,4    |
| 1024 | 77,4    |

Il valore ottenuto per  $\Delta$  mostra chiaramente come si sia in presenza del sale sodico di un acido monobasico e comprova in modo molto netto che ai nitrosolfuri spetta un peso molecolare semplice. La grande stabilità del nitrosolfuro sodico risulta anche dai valori di conducibilità ora riportati, ed ottenuti per le diluizioni  $\frac{N}{32}$  e  $\frac{N}{1024}$  dopo 16 ore da che erano state preparate le soluzioni e mantenute poi al riparo della luce; alla diluizione  $\frac{N}{32}$  il sale non ha mostrato la più piccola alterazione di conducibilità e solo alla grande diluizione  $\frac{N}{1024}$  (corrispondente a circa  $\frac{1}{2}$  gr. di sale per litro) si può notare un leggero e sensibile principio di idrolisi.

In accordo con i dati della conducibilità elettrica ora riportati stanno i seguenti risultati delle determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche in acqua, da noi eseguite sui nitrosolfuri di sodio e di potassio.

*Crioscopia in acqua* ( $K = 18,5$ ).

Nitrosolfuro di sodio:

|    | Solv.               | Sost.      | Concentr. ‰                                                 | Abbass. osservato |
|----|---------------------|------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|
| I  | gr. 31,70           | gr. 0,6302 | 1,988                                                       | 0°,14             |
| II | " 23,87             | " 0,4100   | 1,717                                                       | 0°,11             |
|    | Peso molec. trovato |            | Calcolato per                                               |                   |
|    | I                   | II         | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na}$ |                   |
|    | 262,7               | 288,9      | 276                                                         |                   |



*Ebullioscopia in acqua (K = 5,2).*

Nitrosolfuro di potassio:

|                       | Solv.     | Sost.      | Concentr. ‰ | Innalz. osservato                                          |
|-----------------------|-----------|------------|-------------|------------------------------------------------------------|
| I                     | gr. 15,34 | gr. 0,8180 | 2,073       | 0°,04 (metodo Landsberger)                                 |
| II                    | " 19,30   | " 0,2103   | 1,089       | 0°,032                                                     |
| Peso molec. trovato   |           |            |             | Calcolato per                                              |
| I                  II |           |            |             | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$ |
| 269,9          293,6  |           |            |             | 284,8                                                      |

Questi risultati, come vedesi, dimostrano che i ferro-nitrosolfuri di sodio e di potassio subiscono a forti diluizioni acquose una completa e normale dissociazione elettrolitica, fornendo anche una nuova e caratteristica prova della loro forte natura complessa.

Per quanto il valore trovato per  $\Delta$  definisse la questione, noi abbiamo eseguito anche delle determinazioni ebullioscopiche e crioscopiche in altri solventi organici che si prestavano a sciogliere i nitrosolfuri, sperando di evitare fenomeni di dissociazione. Ricordiamo a questo punto come nessun nitrosolfuro  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ , dei molti da noi preparati con le basi più differenti (loc. cit.), si è mostrato solubile in benzolo, venendo così ad escludere per le nostre determinazioni il solvente più indicato.

I solventi da noi adoperati sono stati l'acetone (ebullioscopia) ed il nitrobenzolo (crioscopia); essi, per quanto dissocino fortemente i nitrosolfuri, hanno dato risultati che ci sembra opportuno riportare essendo ben limitati i casi di solubilità di sali inorganici in tali solventi.

*Ebullioscopia in acetone (K = 18).*

Si adoperò il prodotto puro (dal bisolfito) proveniente dalla fabbrica Kahlbaum. Dopo distillazioni fu seccato ripetutamente ed a lungo su ossido di bario; bolliva a 56°,4 (press. 758 mm.).

Nitrosolfuro di sodio:

|                                            | Solv.     | Sost.      | Concentr. ‰ | Innalz. osservato                                                                     |
|--------------------------------------------|-----------|------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| I                                          | gr. 21,13 | gr. 0,2725 | 1,289       | 0°,08                                                                                 |
| II                                         | " 21,13   | " 0,4334   | 2,051       | 0°,125                                                                                |
| III                                        | " 16,70   | " 0,2492   | 1,492       | 0°,10                                                                                 |
| Peso molec. trovato                        |           |            |             | Calcolato per                                                                         |
| I                  II                  III |           |            |             | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 290          295,3          268,5          |           |            |             | 294,5                                                                                 |

Nitrosolfuro di potassio, anidro :

|                     | Solv.     | Sost.      | Concentr. ‰                                                  | Innalz. osservato |
|---------------------|-----------|------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|
| I                   | gr. 20,03 | gr. 0,2768 | 1,381                                                        | 0°,09             |
| II                  | " 18,09   | " 0,2369   | 1,309                                                        | 0°,082            |
| Peso molec. trovato |           |            | Calcolato per                                                |                   |
| I                   | II        |            | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8] \text{ K}$ |                   |
| 276,2               | 287,3     |            | 284,8                                                        |                   |

I due nitrosolfuri di sodio e di potassio (quest'ultimo anidro), sono perciò completamente dissociati in acetone, e le loro soluzioni in tale solvente conducono molto bene la corrente elettrica. Il potere dissociante dell'acetone osservato nel nostro caso, se è in relazione con l'elevato valore della sua costante dielettrica (20,7), corrispondente all'incirca a quella dell'alcool etilico, non concorda però con il comportamento generale dell'acetone stesso, che ha quasi sempre mostrato ebullioscopicamente di dare pesi molecolari normali.

*Crioscopia in nitrobenzolo* ( $K = 70$ ).

Il nitrobenzolo puro della fabbrica Kahlbaum fu cristallizzato e distillato frazionatamente. Bolliva a 208° e fondeva a 5°,6 (press. 761 mm.).

Nitrosolfuro di potassio, anidro :

|                     | Solv.     | Sost.      | Concentr. ‰                                                  | Abbass. osservato |
|---------------------|-----------|------------|--------------------------------------------------------------|-------------------|
| I                   | gr. 25,92 | gr. 0,3807 | 1,468                                                        | 0°,39             |
| II                  | " 25,92   | " 0,5863   | 2,262                                                        | 0°,58             |
| III                 | " 26,50   | " 0,0755   | 0,284                                                        | 0°,07             |
| Peso molec. trovato |           |            | Calcolato per                                                |                   |
| I                   | II        | II         | $\frac{1}{2} [\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_8] \text{ K}$ |                   |
| 263                 | 273       | 284        | 284,8                                                        |                   |

Anche in nitrobenzolo, come in acqua ed in acetone, il nitrosolfuro di potassio risulta completamente dissociato, il che concorda pure in tal caso con la costante dielettrica (34-35) posseduta dallo stesso nitrobenzolo e superiore a quella dell'alcool metilico. La soluzione del nitrosolfuro in nitrobenzolo conduce bene la corrente elettrica (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) In questi ultimi giorni è comparsa nel fascicolo di settembre della Zeitschr. für physik. Chemie (60, 385) una Nota di Beckmann e Lockemann sopra il nitrobenzolo come solvente crioscopico. Questi autori pongono in rilievo l'alto grado di igroscopicità posseduto da tale solvente, il quale, per essiccamento molto accurato, può giungere ad

Risulta provato dai valori trovati per  $\Lambda$  nelle determinazioni di conducibilità elettrica, che spetta ai ferro-nitrosolfuri un peso molecolare corrispondente alla formola semplice  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{R}'$ . Inoltre il comportamento di tali composti sia in soluzione acquosa, come negli altri solventi organici adoperati, dimostra che essi appartengono alla categoria dei veri sali complessi. La quale cosa appariva pure da prove del tutto chimiche, poichè era stato a noi possibile, come si è reso noto precedentemente (loc. cit.), di eseguire numerosi e svariati doppi scambi anche con basi polivalenti e nei quali l'anione  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]'$  è rimasto sempre inalterato, riuscendo pure a salificare basi molto deboli, quali ad esempio la piridina.

Abbiamo poi provato, pure in Note precedenti (loc. cit.), che questo complesso nitrosolfurato si mantiene inalterato anche di fronte all'azione di energici riducenti come l'idrazina, l'idrossilammina, ed altri, dei quali può fornire i rispettivi nitrosolfuri perfettamente definiti e cristallizzati.

A dimostrare la forte natura complessa dei ferro-nitrosolfuri sta pure il fatto, da noi verificato, che se si mantiene in vaso chiuso, esposta alla luce solare diretta, anche per più giorni, una soluzione di nitrosolfuro potassico  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]\text{K}$  in alcool etilico (99 %), essa si conserva perfettamente inalterata, nè può notarsi alcun fenomeno di decomposizione; evaporando poi il solvente si riottiene il primitivo nitrosolfuro in bei cristalli lucenti. È superfluo ricordare come in identiche condizioni, molti fra i sali inorganici più complessi e stabili vengano più o meno completamente ridotti.

---

elevare il suo punto di congelamento di  $0^{\circ},4$ . La costante crioscopica 70, finora adottata, si riferirebbe soltanto al nitrobenzolo umido, giacchè per quello secchissimo il valore si eleverebbe a più di 80 (valore massimo osservato 84,63).

Beckmann e Lockemann, nelle loro esperienze crioscopiche, hanno seccato il nitrobenzolo anzitutto per distillazione e cristallizzazione frazionata e poi conducendovi attraverso e per più giorni, una corrente di aria secchissima. Il nitrobenzolo usato per le nostre esperienze, come sopra si è detto, era stato purificato per ripetute distillazioni e cristallizzazioni frazionate, mantenendo il prodotto, distillato poco prima dall'esperienza crioscopica, al riparo dell'umidità atmosferica. Crediamo perciò nel nostro caso che possa bene applicarsi la costante 70, comunemente accettata, ed impiegata dallo stesso Beckmann (loc. cit.) per il nitrobenzolo sottoposto soltanto a cristallizzazioni e distillazioni, e ciò in vista anche della concordanza dei risultati ottenuti nelle nostre determinazioni ripetute molte volte ed in epoche diverse.



**Embriologia vegetale.** — *Nuove ricerche sulla nutrizione dell'embrione vegetale.* Nota preliminare di B. LONGO, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Proponendomi di continuare le mie ricerche sulla nutrizione dell'embrione vegetale, mi è sembrato opportuno far oggetto del mio studio alcune famiglie di Dialipetale. Mentre infatti sono già molti i casi messi in luce nei quali la presa dei materiali nutritizi necessari allo sviluppo del giovane embrione viene operata per mezzo di organi speciali (austori), sono pochissimi i casi constatati in piante appartenenti alle Dialipetale, anzi in queste ultime non è stata segnalata finora da alcun autore la presenza di ben caratteristici austori endospermici, che costituiscono in vece un caso abbastanza frequente nelle Simpetale.

Le ricerche da me fatte mi hanno condotto a stabilire che questi austori endospermici si trovano anche nelle Dialipetale e così caratteristicamente sviluppati e costituiti come i più caratteristici segnalati nelle Simpetale. Ho constatato, in fatti, la presenza di tali organi in alcune specie di *Impatiens* (*I. amphorata* Edgew., *I. Balsamina* L., *I. Holstii* Engl. et Warb., *I. parviflora* DC., *I. scabrida* DC) da me studiate, e questa breve Nota ha per iscopo appunto di rendere di pubblica ragione i principali risultati delle mie ricerche.

Poichè però ho trovato che le varie specie presentano differenze nella struttura dell'ovulo, come pure nei rapporti che gli austori vengono ad assumere con le parti di esso, per brevità mi limito per ora a descrivere una delle specie studiate, l' *Impatiens amphorata* Edgew., riservandomi di esporre particolareggiatamente tutte le mie osservazioni in altra pubblicazione.

Gli ovuli dell' *Impatiens amphorata* Edgew. sono anatropi e provveduti di due tegumenti. La nucella, che è piccola, a completo sviluppo dell'ovulo è già riassorbita, di modo che il sacco embrionale viene a trovarsi in contatto col tegumento interno. La serie interna delle cellule di questo tegumento si differenzia in un tappeto ben manifesto che circonda interamente il sacco embrionale. Il sacco embrionale, allungato, si assottiglia di molto in corrispondenza all'estremità micropilare, e, all'epoca della fecondazione, non si osservano in esso che i due elementi essenziali del sacco: la oosfera, che ne occupa la parte apicale ed assottigliata, ed il nucleo secondario, che si trova immediatamente al di sotto dell'oosfera, in contatto o quasi con essa.

Avvenuta la fecondazione, mentre l'oospora si mantiene ancora indivisa, procede la divisione del nucleo secondario; e ben presto una cellula endo-

spermica, in alto, vicino alla oospora, si differenzia nettamente, ed, accrescendosi verso l'alto, penetra nel canale micropilare, lo percorre e fuoresce dal micropilo. Essa si mantiene semplice e stretta lungo il canale micropilare, ma, appena fuoruscita dal micropilo, aumenta considerevolmente di volume e manda dei rami che penetrano nel funicolo ed anche nel tegumento esterno. Nell'interno di questa cellula endospermica così enormemente accresciuta si osservano abbondante contenuto plasmatico e granuli d'amido, non

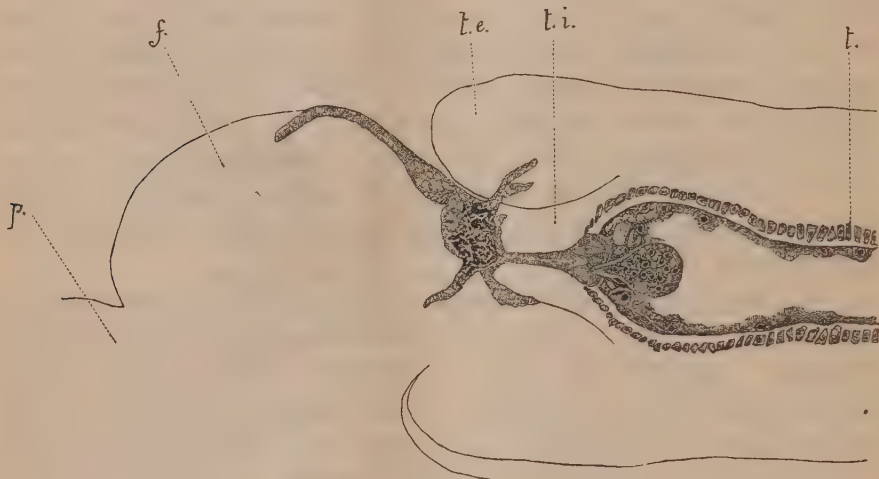


FIG. 1. — Austerio micropilare dell' *Impatiens amphorata* Edgew. (ingr. 110)

che un nucleo (talora anche più d'uno) considerevolmente ipertrofizzato. Tale nucleo si presenta allungatissimo fino ad occupare tutta la lunghezza del canale micropilare nei preparati in cui tale cellula endospermica sta per fuoruscire dal canale stesso, e si presenta amebiforme nei preparati in cui la cellula è fuoruscita e ramificata. Si viene così a costituire uno sviluppatissimo e caratteristico austerio micropilare.

L'oospora, che si mantiene indivisa fino a che l'austerio non è fuoruscito dal micropilo, si allunga poi verso l'interno del sacco e comincia a segmentarsi. Intanto anche nella regione calaziale del sacco si differenzia nettamente un'altra cellula endospermica, che viene a costituire un breve austerio calaziale.

Ora è da notare che, mentre si vanno sviluppando l'endosperma e l'embrione, si cutinizzano le pareti interne delle cellule del tappeto, cosicchè tutto il sacco embrionale viene ad essere circondato da pareti cutinizzate ad eccezione di due piccole porzioni, l'una micropilare e l'altra calaziale, corrispondenti rispettivamente ai due austori, micropilare e calaziale. È da notare ancora che, contrariamente a quanto avviene nella generalità degli ovuli,

il fascio, che dalla placenta penetra nel funicolo, si arresta alla base del funicolo stesso, ove terminano gli ultimi tracheidi, e nel resto del funicolo e nel rafe non si osserva che un accenno di fascio senza elementi vascolari (<sup>1</sup>). Quindi la corrente trofica, che arriva dalla placenta, deve certamente subire alla base del funicolo un considerevole rallentamento, e quella piccola parte di essa, che può giungere alla calaza e venire raccolta dal piccolo austorio calaziale, deve essere certamente insufficiente ai bisogni dell'em-

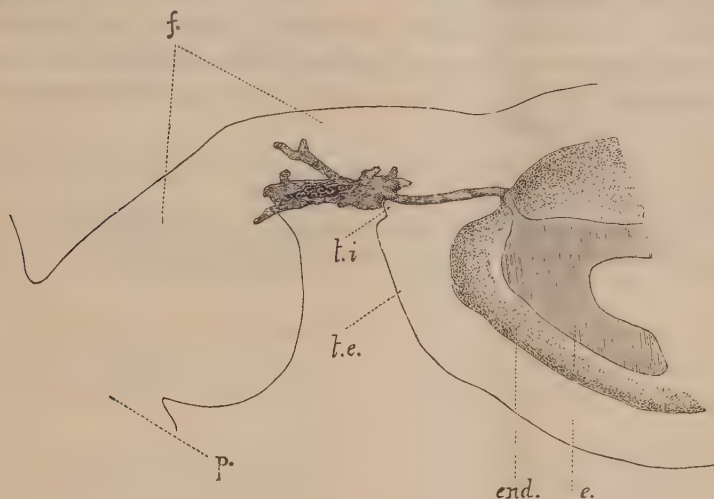


FIG. 2. — Austorio micropilare dell'*Impatiens Balsamina* L. (ingr. 42)

#### SPIEGAZIONE DELLE LETTERE.

*e* = giovane embrione; *end.* = endosperma; *f.* = funicolo; *p.* = placenta; *t.* = tappeto;  
*t. e.* = tegumento esterno; *t. i.* = tegumento interno.

brione in via di sviluppo. È appunto l'austorio micropilare che, sviluppandosi nel modo su descritto, assicura all'embrione anche l'arrivo di quei materiali nutritizi che il fascio vascolare trasporta soltanto ad una certa distanza dal sacco embrionale.

Il caso dell'*Impatiens* parla dunque anch'esso in favore dell'opinione già da me emessa (<sup>2</sup>) che gli austori, che si presentano nell'ovulo durante lo sviluppo dell'embrione, altro non siano che speciali adattamenti in rapporto

(<sup>1</sup>) Solo nell'*Impatiens Balsamina* L., e neppure costantemente, ho osservato nel rafe uno o due tracheidi, i quali però sono senza rapporto con quelli della base del funicolo e ad una notevole distanza da essi.

(<sup>2</sup>) Longo B., *Osservazioni e ricerche sulla nutrizione dell'embrione vegetale*. *Annali di Bot.* Vol. II, pag. 393.



con la particolare struttura dell'ovulo atti ad assicurare l'arrivo dei materiali nutritizi necessari allo sviluppo dell'embrione.

Di questo austorio micropilare, che è pur tanto evidente, io non trovo fatto cenno dal Guignard <sup>(1)</sup> nè dagli altri autori che si sono occupati dello sviluppo dell'ovulo e del seme degli *Impatiens*. Soltanto lo Schacht (1850) parla di un considerevole aumento in diametro del tubetto pollinico nell'ovulo dell'*Impatiens glanduligera* Royl. <sup>(2)</sup>. Molto probabilmente lo Schacht ha dovuto avere sott'occhio l'austorio micropilare, che egli però avrebbe erroneamente interpretato come tubetto pollinico; del resto egli non vi annette alcuna importanza dal punto di vista della nutrizione dell'embrione.

<sup>(1)</sup> Guignard L., *Recherches sur le développement de la graine et en particulier du tégument séminal*. Journ. de Bot. 7<sup>e</sup> année, pag. 97.

<sup>(2)</sup> Schacht H., *Entwickelungs-Geschichte des Pflanzen-Embryon*. Verh. d. eerste Klasse Kon. Ned. Inst. 3<sup>e</sup> Reeks. tweede Deel. Amsterdam, pag. 144.

---

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE  
DELLE UNIVERSITÀ DI GIessen E DI KÖNIGSBERG.

I. — GIessen.

- ANKELE. H. — Das Myopiematerial der Giessener Augenklinik in den Jahren 1879-1905. Giessen, 1906. 8°.
- BEZOLD F. — Das Verhalten chemischer Verbindungen in Methylacetat. Mainz, 1906. 8°.
- BIELITZ W. — Ueber akute primär synoviale Gelenkeiterungen und ihre Behandlung. Giessen, 1906. 8°.
- BIERBAUM K. — Beitrag zur Giftigkeit des Semen Ricini communis. Gotha, 1906. 8°.
- BISPINCK F. — Ein Fall von beiderseitiger Cataracta congenita mit Monopus und Cryptorchismus. Münster i. W., 1906. 8°.
- DEPPERICH C. — Beiträge zur Kenntnis der « neuen Hühnerseuche » (Hühnerpest Ostertag.) Berlin, 1907. 8°.
- DIEFFENBACH L. — Ueber die Semiplacenta diffusa incompleta von *Dicotyles labiatus* Cuv. Wiesbaden, 1907. 8°.
- DITTMER A. — Klinische Untersuchungen über die Wirkung des Lokalanästhetikums Alypin beim Pferde. Stuttgart, 1907. 8°.
- DREYER C. — Studien über den Herzteranus. Giessen, 1906. 8°.
- DUNKER P. — Ueber Sättigung des Tierkörpers mit Chloroform während der Narkose. Giessen, 1907. 8°.
- DÜRRSCHNABEL K. — Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Farbstoffe verschiedener Klassen. Basel, 1907. 8°.
- ENGELIEN A. — Das dritte Augenlid des Hundes und einige pathologische Veränderungen desselben mit besonderer Berücksichtigung der Neubildungen. Giessen, 1906. 8°.
- FEHSE A. — Experimentelle Untersuchungen und klinische Erfahrungen über die Verwertbarkeit des Novocains in der Veterinär-Medizin. Berlin, 1907. 8°.
- FLASKAMP W. — Der Radialpuls bei verschiedener Haltung des Armes. Giessen, 1907. 8°.
- FREITAG F. — Zur Entwicklung und Einteilung des Kleinhirnes der Hausäuger. Giessen, 1906. 8°.
- FRIES W. — Untersuchung über innere Antisepsis durch Hetralin, ein neues Hexamethylen-tetraminderivat. Hamburg, 1906. 8°.
- GERHARDT H. — Beiträge zur Nerven-naht. Giessen, 1907. 8°.
- GRIMM H. — Untersuchungen über die bei der sogen. « Kopfkrankheit » der Pferde gefundenen Bakterien. Borna-Leipzig, 1907. 8°.
- HABICHT E. — Beiträge zur Cocaïn -und Cocaïn-Adrenalin -Injection. Giessen, 1904. 8°.
- HAMMER K. L. — Die geographische Verbreitung der vulkanischen Gebilde und Erscheinungen im Bismarckarchipel und auf dem Salomonen. Giess., 1907. 8°.
- HENNINGER E. — Reaktionen von Metallsalzen in wasserfreiem Aethylacetat. Giessen, 1907. 8°.
- HEUSSEL G. — Ueber permutable Gruppenbasen aus zwei Elementen. Darmstadt, 1907. 8°.
- HOELZINGER O. — Ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen tierischer und menschlicher Tuberkulose. Giessen, 1907. 8°.
- HOFMAN A. — Ueber Ausscheidung des Veronals bei chronischem Veronalgebrauch. Giessen, 1906. 8°.
- HOMMELSHHEIM F. — Zur Kasuistik der angeborenen lipomatösen Dermoides des Augapfels. Berlin, 1907. 8°.
- JENA C. — Ueber Verbindungen, welche Vanadinsäure und tellurige Säure enthalten. Giessen, 1907. 8°.



- JUNGHANS O. — Tallianine und seine Wirkung. Geithain, 1907. 8°.
- KAZNELSON H. — Scheinfütterungsversuche am erwachsenen Menschen. Altenburg, 1907. 8°.
- KISSEL J. — Der Bau des Gramineenhalmes unter dem Einfluss verschiedener Düngung. Giessen, 1906. 8°.
- KLEIN C. — Ein Fall von Pseudofurunkulosis pyaemica (Finger). Prag, 1907. 8°.
- KLEIN W. — m-Dichlor-p-dioxydiphenyltrichloraethan und seine Abkömmlinge. Giessen, 1906. 8°.
- KNELL W. — Ueber die Kombinationwirkung von Morphinum muriaticum und Chloralhydrat bei gleichzeitiger intravenöser Application. Giessen, 1907. 8°.
- KOHLHEPP A. — Ueber Wirkung und Anwendung der Massage bei Tieren. Giessen, 1906. 8°.
- KUNST A. — Bericht über die Wirksamkeit der Universitäts-Augenklinik zu Giessen vom 1. April 1902 bis zum 31 März 1903. Giessen, 1907. 8°.
- KURZ K. — Die Beeinflussung der Ergebnisse luftelektrischer Messungen durch die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre. Giessen, 1907. 8°.
- LANGE M. W. — Die Verteilung der Elektrizität auf zwei leitenden Kugeln in einem zu ihrer Zentrallinie symmetrischen elektrostatischen Felde. Berlin, 1906. 4°.
- LEHR H. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-p-tolylketon. Giessen, 1906. 8°.
- LEUN L. — Ueber die Behandlung von Pseudarthrosen durch Blutinjektion nach Bier. Giessen, 1906. 8°.
- LONY G. — Ueber die beim Nachzeichnen von Streckenteilungen auftretenden Grössenfehler. Hamburg, 1906. 8°.
- LUDWIG W. — Ueber Veränderungen der Ganglienzellen des Rückenmarks bei der Meningitis cerebro spinalis epidemica. Giessen, 1906. 8°.
- LYDING H. — Zur Kenntnis der Arteriosklerose bei Haustieren. Jena, 1907. 8°.
- MANN A. — Zur Kenntnis des wirksamen Bestandteile von Ecballium Elaterium, Giessen, 1907. 8°.
- MASSIG P. — Ueber die Verbreitung des Muskel- und elastischen Gewebes und speziell über den Verlauf der Muskelfasern in der Wand der Wiederkäuermägen. Erfurt, s. a. 8°.
- McKENZIE A. J. — Ueber wässrige Lösungen gemischter Chloride. Giessen, 1906. 8°.
- METTE FERD. — Untersuchungen über die Pathologisch-histologischen Veränderungen an der Linse bei den verschiedenen Kataraktformen des Pferdes. Stuttgart, 1906. 8°.
- METTE FR. — Ueber einige Abkömmlinge des Laktylp-phenetidids. Amorbach, 1907. 8°.
- MEYER F. — Ueber Häufigkeit der Dammrisse und Prognose der primären Naht. Giessen, 1907. 8°.
- MÖLLER A. — Zur Methodik der Chloroformbestimmung in tierischen Geweben. Giessen, 1907. 8°.
- MONNARD H. L. — Folgezustände der Neurektomien bei Pferden. Giessen, 1907. 8°.
- MÜLLER J. — Zur vergleichenden Histologie der Lungen unserer Haussäugtiere. Bonn, 1906. 8°.
- MÜLLER W. — Ueber den Ersatz von Eiweiss durch Leim in Stoffwechsel. Giessen, 1906. 8°.
- OEKERS V. — Die Ueberbeine am Metakarpus des Pferdes. Stuttgart, 1907. 8°.
- RABINOWITSCH C. — Experimentelle Untersuchung über den Einfluss der Gewürze auf die Magensaftbildung. Berlin, 1907. 8°.
- RAHM F. — Untersuchungen über den Wert und Preis des animalischen Düngers und über die Rentabilität nutzviehschwacher Betriebe an der Hand der Zusammenstellung von genauen Buchführungsergebnissen. Neudamm, 1907. 8°.
- REUNING E. — Diabasgesteine an der Westerwaldbahn Herborn-Driedorf. Stuttgart, 1907. 8°.



- RICHARD L. — Ueber die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf organische Halogen-Ammonium-Verbindungen. Giessen, 1906. 8°.
- ROSENTHAL B. — Zur Symptomatologie der Tumoren des Hinterhauptlappens. Halle, 1907. 8°.
- ROSSMÜLLER E. — Ueber den histologischen Bau der Arterien in der Brust- und Bauchhöhle des Rindes. Bamberg, 1906. 8°.
- RÖSSNER H. — Zur Kasuistik der akuten Osteomyelitis der Wirbelsäule mit prävertebralen Abszessen im Bereich der Brust- und Lendenwirbel sowie des Kreuzbeins. Giessen, 1906. 8°.
- RUPPERT J. R. — Ueber einen Fall von Teratoma Ovarii. Giessen, 1907. 8°.
- RUSCHE W. — Kann Pferdefleisch durch die quantitative Glykogenanalyse mit Sicherheit nachgewiesen werden? Altenburg, 1907. 8°.
- SCHIPP C. — Ueber den Einfluss steriler tierischer Fäulnisprodukte auf Milzbrandbazillen. Hannover, 1906. 8°.
- SCHMIDT L. — Ueber die Keratitis dendritica und ihre Beziehungen zum Herpes corneae. Giessen, 1906. 8°.
- SCHMIDTCHEN P. — Die Sehnenscheiden und Schleimbeutel der Gliedmassen des Rindes. Stuttgart, 1906. 8°.
- SCHMIDTGEN O. — Die Cloake und ihre Organe bei den Schildkröten. Naumburg, 1907. 8°.
- SCHNEIDER A. — Ueber die elektrochemische Reduktion einiger Abkömmlinge des o-Toluol-Azo-m-Toluols. Amorbach, 1906. 8°.
- SCHULTZ A. — Beobachtungen über Spontanausgang bei Geburten mit verschleppter Querlage. Giessen, 1907. 8°.
- SEITZ K. — Der periodische Wechsel der Erregbarkeit des Herzmuskels. Giessen, 1906. 8°.
- SEITZ PH. — Der Bau von Echiurus chilensis (Urechis n. g. chilensis). Naumburg, 1907. 8°.
- SOMMERFELD K. — Ueber Säuglingsmilch mit besonderer Berücksichtigung des much- und Römerschen Verfahrens. Berlin, 1907. 8°.
- STEINBRECHER M. — Die Schätzung der Transversa des Beckeneingangs nach Löhlein. Nachgeprüft an 74 Bänderbecken. Berlin, 1907. 8°.
- STEINER H. — Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode und Leitfähigkeitsmessungen von Metallsalzen in Methyllautat. Giessen, 1906. 8°.
- STOLZ W. — Ein Beitrag zur Kenntnis des Pankreassteapsins. Giessen, 1907. 8°.
- STURHAN H. — Ueber die Bindung des Chloroforms im Blute. Giessen, 1907. 8°.
- THAER C. — Ueber Invarianten, die symmetrischen Eigenschaften eines Punktsystems entsprechen. Leipzig, 1906. 8°.
- TINNEFELD W. — Bericht über 22 in der Giessener Augenklinik an Cataracta congenita behandelte Kranke. Giessen, 1906. 8°.
- URSTADT K. F. — Kritische Betrachtung der Weberschen Formeln über die Wachstumsgesetze des Einzelstammes und ihrer Anwendbarkeit. Darmstadt, 1906. 8°.
- VETTER A. — Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über die Geographie von Ruanda. Darmstadt, 1906. 8°.
- VÖLSING K. C. — Der Trass des Brohltales. Berlin, 1907. 8°.
- VOSSIUS A. — Ueber Star und Staroperationen in der Giessener Augenklinik. Giessen, 1906. 4°.
- WECKERLING A. G. — Komplikation der Tubargravidität mit Torsion der Tube. Friedberg, 1907. 8°.
- WEGENER W. — Ueber Appendicitis im Bruchsack. Giessen, 1907. 8°.
- WEINERTH E. — Zur Kenntnis des an-Nitro-p-Chlorchinolins. Amorbach, 1906. 8°.
- WIMMENAUER K. — Zur Kasuistik der Aneurysmen des rechten Sinus Val-salvae der Aorta. Darmstadt, 1907. 8°.
- WINDRATH E. — Ueber Beckenrii-re als Geburtskomplikation. Berlin, 1907. 8°.



WINTERER K. — Rückenmarksanästhesie. Heidelberg, 1907. 8°.

WITZEL H. — Beitrag zur radikalen Behandlung des callösen Magengeschwürs. Neustadt, 1907. 8°.

WÖLFEL K. — Beiträge zur Entwicklung des Zwerchfelles und Magens bei Wiederkäuern. Jena. 1907. 8°.

ZBIRANSKI A. — Beiträge zur Kenntnis der Knochenbrüche beim Schwein. Berlin, 1906. 8°.

## II. — KÖNIGSBERG.

BAUMM G. — 100 Fälle komplizierter Frakturen aus der chirurgischen Abteilung der städtischen Krankenanstalt zu Königsberg i. P. Königsberg, 1907. 8°.

BENDIG P. — Ueber die Wirkung der Saugstauung nach Bier. Königsberg, 1907. 8°.

BLASK R. — Zur Diagnostik und Therapie der Polyposis des unteren Darmabschnittes, (zugleich ein Beitrag zur Rektoromanoskopie). Königsberg, 1907. 8°.

BYSTROW P. — Ueber die angeborene Trichterbrust. Wiesbaden, 1907. 8°.

DOBROWOLSKY S. — Ueber schwere Narbenkontrakturen nach Verbrennung und über Thiosinaminwirkung. Königsberg, 1907. 8°.

ELKONIN J. — Ueber Bleivergiftung nach Schussverletzungen. Königsberg, 1907. 8°.

FAVRE H. — Ein Beitrag zur Kenntnis und forensischen Würdigung der Geburtsverletzungen des kindlichen Kopfes. Königsberg, 1906. 8°.

FETT E. — Die Aussichten der Roentgenographie der Gallenkonkremente. Königsberg, 1906. 8°.

FOETHKE E. — Anwendung der erweiterten Euklidischen Algorithmus auf Resultantenbildung. Königsberg, 1907. 8°.

FUNK E. — Beitrag zur unblutigen Varizenbehandlung. Königsberg, 1906. 8°.

HOLLAND J. F. — Ueber den tuberkulösen

Tumor der Flexura sigmoidea. Leipzig, 1907. 8°.

JAPHA A. — Ueber die Haut nord-atlantischer Furchenwale. Naumburg, 1907. 8°.

JUKEL G. — Ueber die Einklemmung des Leistenhodens im Leistenkanal. Königsberg, 1906. 8°.

KITTEL F. — Ueber eine neue Verschlussnaht bei Pylorusresektion. Königsberg, 1906. 8°.

KOPCZYNSKI P. — Ueber den Bau von *Condonocephalus mutabilis* Dies. Naumburg, 1906. 8°.

LOYAL A. — Beiträge zur Jejunostomie. Tübingen, 1906. 8°.

MEIERFELDT R. — Ein Beitrag zu den funktionellen Unfallsnervenkrankheiten (traumatische Neurose). Königsberg, 1907. 8°.

PAPERNO H. — Behandlung und Mortalität bei Schenkelhalsfracturen. Königsberg, 1907. 8°.

PRYLEWSKY F. — Untersuchungen über die Labung der Milch und Kälberfütterungsversuche. Leipzig, 1907. 8°.

RUPP W. — Ueber Aneurysmen der Arteria glutaica superior. Königsberg, 1907. 8°.

SCHIDORSKY H. — Kasuistische Beiträge zur Diagnose der Affektionen der Cauda equina und des unteren Rückenmarksabschnittes. Königsberg, 1907. 8°.

SCHIFRON G. — Ueber den durch die isoliert verlaufende Vena mesenterica inferior verursachten Strangileus. Königsberg, 1906. 8°.

SCHULTZ W. — Ueber congenitale Brachydaktylie. Königsberg, 1907. 8°.

SIEBERT K. — Ueber „retrograde Incarceration“ des Darms. Königsberg, 1907. 8°.

TELEMAN W. — Ueber die Konfiguration des Oesophagus in Beziehung zu physiologischen und pathologischen Zuständen desselben. Königsberg, 1906. 8°.

UNGERMANN E. — Über einen Fall von Athyreosis mit vikariierender Zungenstruma, Berlin, 1906, 8°.

E. M.